

HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

MAY/JUN. 1990
VOL.33 NO.3

目次

特集 半導体表面を探索

巻頭言

表面分析に期待する ……川辺 潮-1
報 文

STMを用いたトンネル障壁イメージ
ング (TBI) 法による不純物濃度
分布の観察 ……保坂純男
相良和彦 長谷川剛 細木茂行-3

ESCAによるSiデバイス界面の状態
分析 ……岩田誠-7

光電子分光法によるSi表面酸化過
程の解析 ……中沢正敏 関山秀雄-11

マイクロプローブRHEEDによるSi-
MBE成長過程のその場観察……
……市川昌和 土井隆久-15

オージェ電子分析法による化合物
半導体の深さ分析……

矢野史子 柿林博司 川瀬 進-20

黒鉛炉原子吸光法によるSiウエー
ハ酸化膜中の微量元素の定量
……小嶋寿夫-23

解 説

HF-2000形日立電界放出形透過電
子顕微鏡の開発……

砂子沢成人 佐藤 雄司 柏倉 豊
久保 俊郎 橋本 隆仁 高橋 忠範
市橋 幹雄 村越 久弥 上野 武夫 -27

トピックス

第25回応用スペクトロメトリー東
京討論会開催さる ……-31

第37回応用物理学会関係連合講演
会開催さる ……-26

第29回分析機器展開催さる ……-26

第67回ピッツバーグ会議開催さる -26

HF-2000形日立電界放出形透過電
子顕微鏡の内覧会を開催 ……-2

東京、大阪バイオ電顕セミナーを
開催 ……-2

第9回MSユーザーズカンファレン
スを開催 ……-32

第12回国際電子顕微鏡学会(ICEM)
開催のお知らせ ……-32

特集 半導体表面を探索

巻頭言

U.D.C. 539.211.08 : [621.315.57 : 538.
945 : 546.654 : 56 : 431-31-162]

表面分析に期待する

What to See from the Characterizations of Solid Surface

川辺 潮*

21世紀を直前に控え、材料、素子、バイオテクノロジー、情報などの分野に果たす表面分析の役割がますます大きくなってきている。超伝導分野の新素材の最近の話題を実例にとって、その重要性を喚起したい。

1911年に発見されたこれまでの超伝導体は、たかだか23 K以下でしか超伝導性を示さない金属系のものであった。ところが、La-Ba-Cu酸化物系の高温超伝導物質がチューリッヒIBMのミュラーとベドノルツによって発見された後、液体ネオン温度や液体窒素を遙かに超える銅酸化物が續々発見されるに及んで、人々の超伝導に対する物質観が劇的に塗り替えられた。これは、物質・材料研究に対する重要性を再認識するのに十分な出来事であった。特に、資源的に豊富な液体窒素は液体ヘリウムの価格の約 $\frac{1}{30}$ であり、しかも冷媒としてもたいへん取り扱いやすいものである。このことから、高温超伝導物質が21世紀の新素材として期待され、世界各国で材料研究が行われている。

現在、高温超伝導の発見以来4年を経過し、またその一方、問題点も明らかになってきている。現在の高温超伝導物質をマグネット線材やエレクトロニクス薄膜素子にそのまま適用すると、まだまだ多くの技術的な問題があり、高温超伝導の良さが簡単に引き出せないことが最近の研究から分かってきた。これらの物質に共通しているのは単位胞に二層、三層のCu-O面を持つペロブスカイト型の結晶構造に属するもので、超伝導性はこの異方性に強く依存している。また、この高温超伝導体は、臨界温度は従来のものより10倍高いが、熱力学的臨界磁界が $\frac{1}{10}$ 小さい。したがって、わずかな磁界が印加されると超伝導体内部に小糸状の磁束量子の三角規則格子を形成して混合状態に移行するため、高磁界まで超伝導性が持続できるらしい。これに電流を流すとローレンツ力が働くため、これに逆らって三角格子をピン止めしないと電流が流せなくなる。高分解能透過形電子顕微鏡や偏光顕微鏡観察がなされているが、この材料のピン止め点の実体はまだよく分かっていない。このような研究は、特に強磁界を発生するマグネット線材やパワー応用にとって重要な課題である。

高温超伝導物質は、電子対の広がりに対応するコヒーレンス長さが従来の超伝導より $\frac{1}{100}$ も小さい。この多結晶体は、そのため、粒界ジョセフソン接合の集合体にな

りやすく、マイクロ波や磁界に弱い問題がある。これを避けるには結晶性の良い材質が要求されるが、結晶ではまた高温超伝導物質の結晶構造に関連した大きな異方性が超伝導性に現れる。これをどう活用するかが今後の応用研究の大きな鍵（かぎ）となろう。エレクトロニクス薄膜素子への応用はほとんど界面現象を利用したものである。高温超伝導薄膜の表面状態の個性（キャラクター）を明らかにすることが特に表面分析の重要な課題になっている。表面状態の個性を知るためには、表面の組成、構造、結合エネルギー、電子状態などを解明する必要がある。しかし、これらの対応関係が理論的にまだ明らかにされていない。最近、高温超伝導結晶や薄膜の表面分析は多くなされているが、この物質は、酸化物であるうえに、試料の内部応力や温度の関数として酸素組成に強く依存して改質してしまうため、真空中での表面分析が困難になっている。表面現象は雰囲気非常に敏感であり、また構造に敏感である。このこと

は、高温超伝導体の機械的なあるいは化学的な性質の測定結果が、表面の性質によって左右されることを示している。すでに多くの実験的な結果はこれを示唆している。そのため、低温試料台の上で凍結して表面分析する研究が進められている。高温超伝導薄膜表面の解明は、実用的な面でも重要な鍵になっているので、薄膜表面分析は今後ますます発展する分野である。

このように、高温超伝導の研究分野ひとつとっても多くの課題がある。半導体、磁性体、超伝導体、生体などの固体表面についても類似の課題があろう。固体（バルク）の内部の場合には、比較的初期の段階から研究が行われたので、結晶構造と諸物性との対応関係ができるものが多い。しかし、結晶の分析結果と薄膜表面の分析結果との間には大きな格差がある。これを埋めるには、それぞれの結晶・薄膜の表面分析研究の蓄積量に依存していると言えよう。今後の表面分析の研究蓄積に期待したい。

Topics

HF-2000形 日立電界放出形 透過電子顕微鏡の 内覧会を開催

去る平成元年末、那珂工場に内外から電子顕微鏡関連の重要顧客を招待し、透過電子顕微鏡の内覧会を開催した。展示機種は今回新たに開発したHF-2000形200kVFE-TEMをはじめ、H-9000形300kV超高分解能と超高真空タイプ、H-8000形200kV分析電子顕微鏡、無機材質研究所へ納入予定の超高分解能超高压電子顕微鏡と日立TEM技術の最先端をご覧いただいた。特にHF-2000形では、原子構造像のon-line TVによる観察、極微小領域の高感度元素分析とFE-TEMならではのデモを実施し好評を得た。

今回は、主として鏡体理論・材料系応用の分野を中心に海外からは米国5人、欧州から2人の世界的に著名な電子顕微鏡研究者が参加いただき、装置を囲んでの活発な意見交換がなされた。また前日には中央、基礎の両研究所の

見学も実施された。

国内は海外に比べ多数の顧客に参加いただき、FE-TEMに対する関心の深さがうかがえた。

今回は中央研究所、基礎研究所の研究者によるセミナーを開催し、FE-TEMの原理から電子線ホログラフィーまで日立製作所のFE技術の層の深さを紹介することができた。

今後は紹介した製品が、材料分野をはじめ医学、生物学分野へ貢献できるよう努力していきたい。

（上村昌司 記）

東京、大阪 日立バイオ電子顕微鏡 セミナーを開催

今回のセミナーは、「医学、生物学のための凍結技法を中心とした試料技術」というテーマで、昨年に引き続きこの分野では世界の第一人者である米国カリフォルニア大学の徳安清輝先生をはじめ、西独ザラント大学のエーデルマン先生、慶応義塾大学の安田健次郎先生、横浜市立大学の市川 厚先生、



関西医科大学の田代 裕先生、鹿児島大学の村田長芳先生など、内外共に著名な先生方をお招きして、東京（11月22日・食糧会館）と大阪（11月27日・薬業年金会館）で開催致しました。

講演の内容は、免疫電子顕微鏡法をはじめとして、現在、バイオロジー分野で大きく注目されている急速凍結技法の実際に関するもので、関係者の関心度は高く、両会場合わせて参加者は230人におよびきわめて充実した講演会となりました。

セミナーと併行して徳安法（凍結切片作製法）のワークショップも開催され、H-7000形Bio-TEM、クライオミクロトーム、急速凍結装置などを使用した実践的な手法が解説、実演され、好評を博しました。

（茂木忠一 記）

報 文

STMを用いたTBI（トンネル障壁イメージング）法による
不純物濃度分布の観察Observation of Impurity Concentration Distribution on Poly-Silicon using
TBI(Tunneling Barrier-height Imaging) in Scanning Tunneling Microscope

保坂 純男* 相良 和彦** 長谷川 剛*** 細木 茂行*

(平成2年2月9日受理)

1. 緒 言

半導体素子の微細化に伴い、微細構造の計測が重要になってきている。deep sub- μm 領域では、微細加工技術の評価としての形状計測ばかりではなく、不純物注入やアニール処理による不純物濃度分布の揺らぎの計測も必要となる。従来、不純物濃度分布の物理的な計測手段としては、AES (Auger Electron Spectroscopy) やSIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) があった。しかし、これらの手法では、高感度の空間分解能をsub- μm 領域まで拡張することが難しく、上記の評価手段としては不十分である。このような背景から、STM (走査型トンネル顕微鏡) を利用した評価技術の確立が待たれていた。

STMは原子オーダーあるいはnmオーダーの分解能で三次元形状計測できることや、物質的情報も計測できることを特長としている^{1),2)}。我々はこれまでに、STMを用いてpn接合の観察法³⁾を確立してきた。これは、STMで形状計測を行いながら特定のバイアス電圧によりトンネル電流が流れるかを電流像として観察するCITS (Current Imaging Tunneling Spectroscopy) 法⁴⁾の応用である。この方法ではpn接合と思われる境界は観察されたが、不純物濃度分布の計測までに拡張することは難しいと考えられた。これは特定バイアスに対する電流変化と不純物濃度との関係を見出すことが難しいからである。

そこで我々は、不純物濃度によるバンド構造の曲がり角がトンネル現象でのトンネル障壁の高さに影響を及ぼすことに注目し、STMを応用したTBI (トンネル障壁イメージング) 法を開発した。本報告では、その手法の原理と、これをポリシリコンに選択的にイオン注入した試料の形状計測および不純物濃度分布計測に適用した結果について述べる^{5),6)}。

2. 測定原理と試作装置

2.1 測定原理とTBI法

不純物注入によるバンド構造の変化とトンネル障壁の高さとの関係を図1に示す。同図のようにAsをポリシリコンに注入すると、Conduction BandはFermi Levelに近づき、

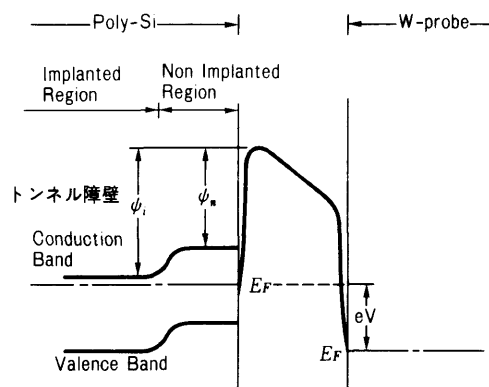
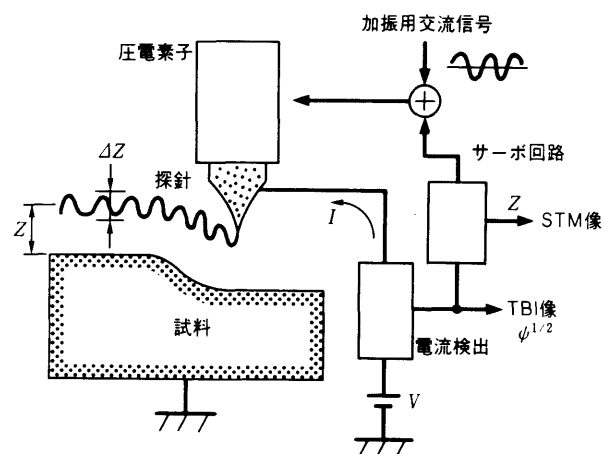


図1 不純物注入によるトンネル障壁の変化 (測定原理)

図2 STMを応用したTBIの原理構成
 $\phi^{1/2} \sim (\Delta Z)^{-1} (\Delta I / I)$

トンネル障壁の高さは大きくなる。すなわち、トンネル電流測定の際、トンネル障壁量を検出すれば不純物濃度分布が測定できる。トンネル障壁測定のためのTBIシステムの構成原理を図2に示す。同図のように、TBIは通常のSTMシステムに探針の微小振動機能と電流変動量からのトンネル

* 株式会社 日立製作所 中央研究所 第4部、工博
 ** 株式会社 日立製作所 中央研究所 第3部
 *** 株式会社 日立製作所 中央研究所 第4部

障壁検出機能とを加えた構成である。この場合、加振周波数をSTMのサーボ制御系の応答周波数より高い周波数に設定することにより、STM像とTBI像とを同時に観察することができる。

トンネル障壁量はトンネル電流の変動より次のように求められる。すなわち、トンネル電流 I はトンネル障壁 ϕ とトンネル間隙(げき) s とにより、(1)式のように表される。⁷⁾

$$I \sim k (\phi/s) \exp(-A\phi^{1/2}s) \quad \dots\dots\dots(1)$$

ただし、 $A=1.025 \text{ \AA}^{-1} \text{ eV}^{-1/2}$ k は比例定数である。

(1)式を探針の微小変動 Δs で微分すると、 $\phi^{1/2}$ は(2)式のように求めることができる。

$$\phi^{1/2} \sim (A\Delta s)^{-1} (\Delta I/I) \quad \dots\dots\dots(2)$$

(2)式はトンネル間隙を Δs だけ変動させ、そのとき得られるトンネル電流 I と電流変動 ΔI とから $\phi^{1/2}$ が測定できることを示している。

2.2 試作STM-TBIシステム

試作したSTM⁸⁾にTBIを付加した制御系を図3に示す。STMの定電流制御系にロックインアンプからの交流信号を加算すると、探針は定電流制御されるとともに微小振動が重畳される。これにより発生した電流変動から割算回路を通して、 $(\Delta I/I)$ 信号をロックインアンプに入力し、トンネル障壁量 $\phi^{1/2}$ を検出する。この信号と同時に探針位置の情報 z を検出し、これらの情報を画像メモリA、Bに試料面情報 x 、 y に対する情報として格納する。このように、STM-TBIシステムは従来のSTMの測定時間でSTM情報とTBI情報を得ることができる。これはSTSやCITSに比べ、短時間で物性情報まで計測できる大きな装置的な長所を持つことを意味する。なお、本装置のサーボ系の周波数の役割は低周波領域(5 kHz以下)がSTMモード、高周波領域(7 kHz)をTBIモードとした。

試作した機構部の概略図を図4に示す⁸⁾。機構部はトライポッド形xyz走査機構、三次元粗動用尺取虫機構およびスタック形除振機構で構成している。走査機構は最大100 Vで約5 μm 立方の走査能力を持つ。また、尺取虫機構にはノーマルクランプ方式を採用した。すなわち、100 Vを印加したとき、クランプが開放される。これにより、垂直方向でも尺取虫運動が実現できる。なお、粗動距離としては10 mm立

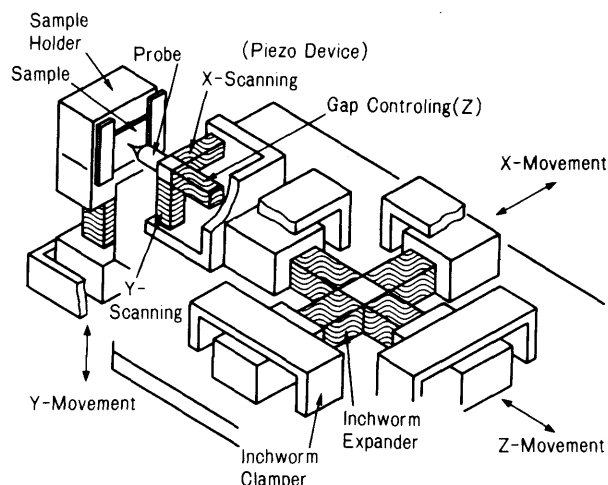


図4 STM-TBIの機構部

方のストロークが可能である。探針には0.1 mm径のポリタングステン線を電解研磨したものを用いた。この探針を安全にトンネル領域まで近づけるための自動接近機構を装備している。自動接近機構は、トンネル電流による走査機構のz軸圧電素子と尺取虫機構の伸縮用圧電素子との間の二重サーボ機構により実現している。さらに、このトンネルユニットは 5×10^{-7} Torr以下の真空内に設置され、酸化膜の成長を抑えてSi表面を計測することができる。

2.3 試料と実験方法

試料として用いたポリシリコンは、n形0.1 Ωcm Siウェーハ上に低圧CVDによって形成した。厚さは0.25 μm である。さらに、この試料に約0.5 μm Line and Spaceのレジストパターンをマスクとして選択的にAsイオンを打ち込み、800 $^{\circ}\text{C}$ 、30分のアニーリングの後、実験に用いた。イオン打ち込み条件は約20 nmの SiO_2 を通して80 keVで $10^{16} \sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ のAsイオンをポリシリコンに注入した。

実験には上記の試料表面の酸化膜をフッ酸でライトエッチングして、直ちに真空中に挿入したものを用いた。これ

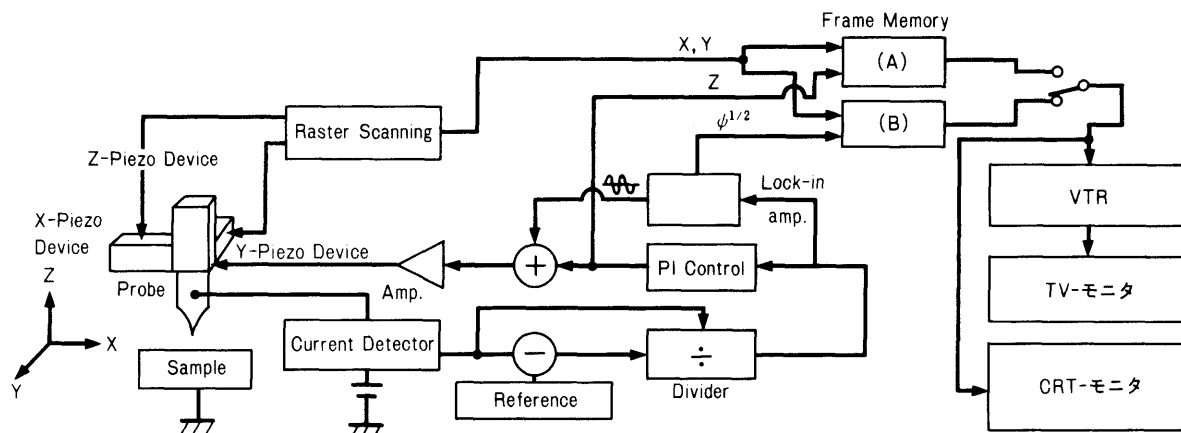


図3 STM-TBI制御系

により、測定時にトンネル間隙よりもSiの酸化膜が厚くなることを防止している。なお、測定条件は、(1)バイアス電圧－3 V(試料)、(2)トンネル電流 ~ 0.1 nA、(3) $\Delta s \sim 0.1$ Å、(4)トンネル電流変動 < 10 pAである。探針の走査速度、2.5 s/line、一画面測定所要時間はラスタ本数256本で約20分である。

3. 実験結果および考察

3.1 イオン注入したポリシリコン表面のSTM像, TBI像

10^{16} 、 10^{15} および 10^{14} cm $^{-2}$ Asイオン注入の場合のSTM像, TBI像を図5, 6に示す。なお、図6のTBI像は図5のおののSTM像と対応して同一視野である。図5で、(a)は 10^{16} cm $^{-2}$ の場合を示し、As濃度の多い場所と少ない場所とが表面形状の差となって現れていることを示す。これはグレイン成長の発生を意味し、後述する。一方、(b)、(c)の 10^{15} および 10^{14} cm $^{-2}$ と一けたから二けた低い注入量でのSTM像は(a)のような表面形状の差が観察されなく、一様なポリシリコ

ンの微細構造だけ観察される。これと同一視野をTBIで観察すると、図6(b)および(c)のような $\phi^{1/2}$ のコントラストを得ることができる。同図から、不純物濃度分布が縦方向にLine and Spaceパターンで伸びていることが分かる。図1の測定原理から、同図の明るい部分は ϕ が大きく、不純物濃度が高い領域を、暗い部分は ϕ が小さく、不純物濃度が低い領域を示している。すなわち、TBI像はConduction Bandの曲がりを相対的に測定し、それを画像化したものであると言える。以上のように、TBI法では、STMで観察できない不純物濃度分布を観察できることが分かった。

このことは、下記に述べる図6の注入量依存性によってさらに明確になる。同図の(a)、(b)、(c)をおのの比較すると、不純物濃度に依存した拡散速度の影響が現れていることが分かる。 10^{14} cm $^{-2}$ では拡散速度が小さいため、非注入部の幅が他に比べ広くなっているが、 10^{15} cm $^{-2}$ では狭く、 10^{16} cm $^{-2}$ では注入部と非注入部の差がほとんど観察できなくな

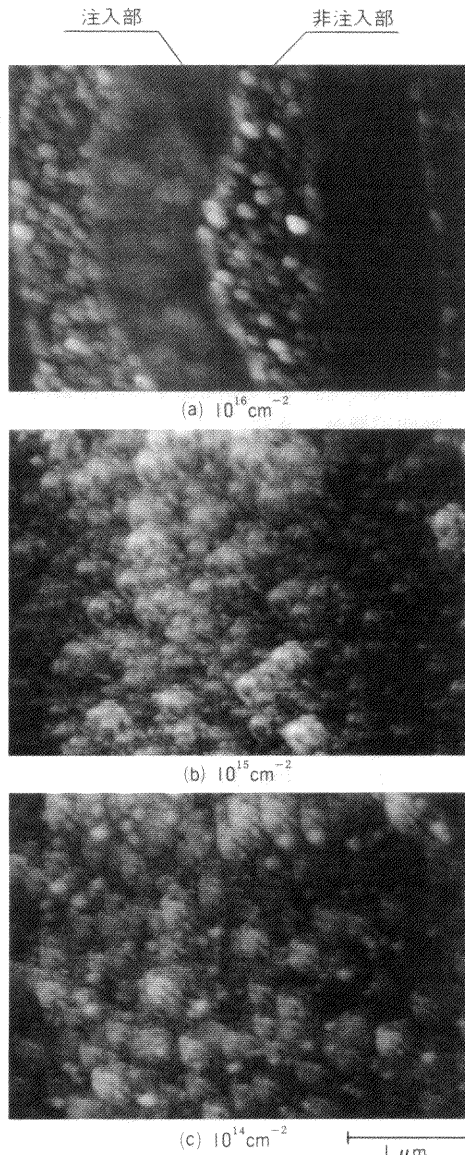


図5 $10^{16} \sim 10^{14}$ cm $^{-2}$ As注入時のポリシリコン表面のSTM像

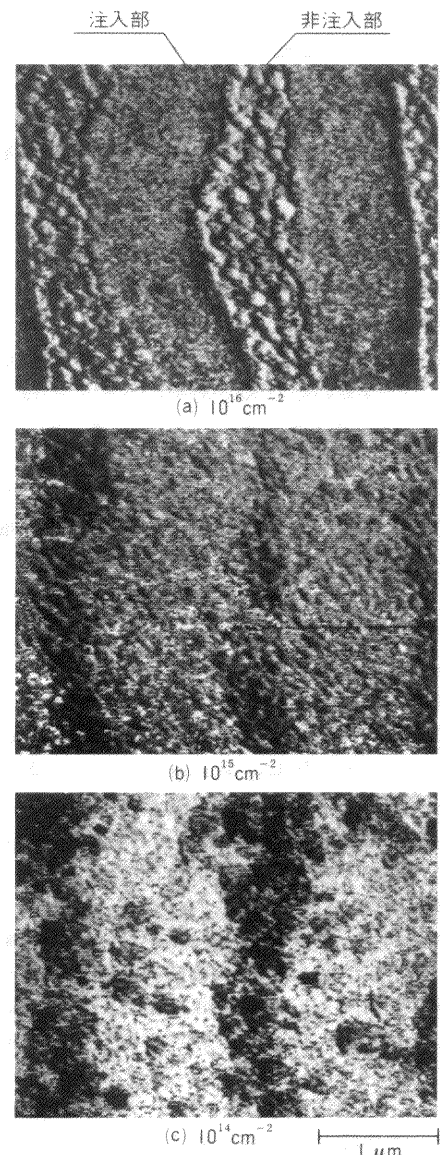


図6 $10^{16} \sim 10^{14}$ cm $^{-2}$ As注入時のポリシリコン表面のTBI像

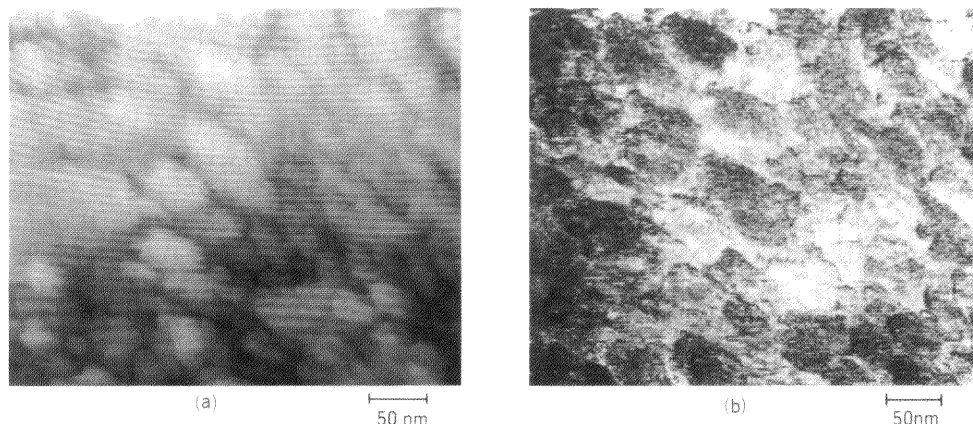


図7 10^{14}cm^{-2} [図5(c)] As注入部の拡大像 [(a)STM像と(b)TBI像]

っている。一方、 10^{14}cm^{-2} の非注入部の端面部の不鮮明さは拡散が主にグレインの境界部で行われていることを示している。

一方、STM像ではポリシリコン表面形状のイオン注入量の依存性を議論することができる。図5で、(a)と(c)とを比較すると、 800°C 、30分のアニールの場合、注入量が多くなるとグレイン成長が起きることが明らかになる。 10^{14}cm^{-2} のAs注入量では4~80 nmのグレイン寸法に対して、 10^{16}cm^{-2} の場合では約300 nmに成長している。さらに、 10^{16}cm^{-2} の場合の非注入部でのグレイン寸法が約100 nmと 10^{14}cm^{-2} の場合よりも成長している。これは、アニーリングにより非注入部にAsが拡散され、非注入部の不純物濃度が注入部のそれに近くなっているためである。このことは、図6(a)のTBI像のように、注入部と非注入部との平均的なトンネル障壁の高さに差が現れないことから推測される。

3.2 10^{14}cm^{-2} のAs注入時の不純物偏析

図5(c)の注入部の拡大図を図7に示す。STM像(a)とTBI像(b)とを比較すると、グレイン境界部の ϕ がグレイン内部の ϕ に比べて大きいことが分かる。これは、比較的低温でのアニーリングによってグレイン境界部に電子が集まり、n形化していることが推測される。このことは、Setoによってすでに提案されているCarrier Trapping Model⁹⁾で説明することができる。すなわち、不純物の偏析が境界部に起こると、不純物がイオン化し、グレイン内の自由電子を境界部にトラップする。これにより、境界部のConduction BandはFermi Levelに近づき、グレイン内は真性化されてFermi Levelより遠ざかるので、(b)のようなコントラストが付くものと推論できる。

以上の結果は、不純物濃度の減少に伴って移動度が低下するポリシリコン特有の電気特性の原因となる不純物偏析を、初めて実空間上で観察できたことを示している。さらに、これは、従来の物理計測機器で観察がきわめて困難であったが、STMを利用したトンネル障壁イメージング(STM-TBI)法によって観察が可能となり、これが次世代の半導体プロセス評価手段としてきわめて有効であることを示している。

4. 結 言

STM-TBIシステムを試作し、選択的にイオン注入したポリシリコンへの応用の結果、以下のような結論を得た。

(1) 計測技術

(a) TBIにより、半導体のバンド構造の変化を観察できた。

(b) これにより、半導体材料のnmオーダの微細構造の不純物濃度分布が計測できる見通しを得た。

(2) ポリシリコンへの応用

(a) STMで観察できない選択的にイオン注入した領域をTBI法で観察することができた。

(b) 10^{14}cm^{-2} のAsイオン注入および 800°C 、30分のアニール処理したポリシリコン内に発生する不純物偏析が、nmオーダの分解能で観察できた。

(c) Asイオン注入量によるポリシリコンのグレイン成長が観察できた(10^{14}cm^{-2} では4~80 nm径、 10^{16}cm^{-2} では約300 nm径と成長する)。

参考文献

- 1) G. Binnig, et al.: Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 120
- 2) G. Binnig and H. Rohrer: IBM J. Res. Develop. 30 (1989) 355
- 3) S. Hosaka, et al.: Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 487
- 4) R. S. Becker, et al.: Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 2032
- 5) S. Hosaka, et al.: Proc. STM'89 4th Inter. Conf. (Oarai, 1989) p 3-9 pp.156, JVSTA8 JVST 8A (1990) 270
- 6) 保坂, 外: 第50回秋季応用物理学会学術講演会 予稿集(2) (1989) pp. 428
- 7) John G. Simmons: J. Appl. Phys. 34 (1963) 1793
- 8) 保坂, 外: 精密工学会誌. 54 (1988) 1885
- 9) John Y.W. Seto: J. Appl. Phys. 46 (1975) 5247

ESCAによるSiデバイス界面の状態分析

Characterization of Si Device Interface by ESCA

岩田 誠一*

(平成2年2月9日受理)

1. はじめに

半導体素子の高集積化とともに、一つのLSIチップ(表面に多くの素子や配線を持つSiの薄片)上の素子や配線はより小さく、数は多くなる。記憶素子の一単位断面を図1に示す。現在各社によって試作が発表されているULSI(Ultra-large-scale Integration: 超々集積回路)では、例えば、約 1.5cm^2 に1,600万個以上の図1に示すような素子がある¹⁾。これらの素子の特性は、主としてMOS(Metal-Oxide-Semiconductor: 電極-SiO₂-Si)界面の状態によって決まるので、この界面状態の制御が重要となる。制御するには界面状態の分析が必要で、特にSiO₂/Si界面については、ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)を使った、非常に多くの研究がなされてきた²⁾。

我々もSiO₂/Si界面について詳細な検討を行って、厚さ1～5 nm程度のSi酸化膜の組成、膜厚、化合状態などを明らかにするとともに、界面にある“SiO”x層の同定も行った³⁾。しかし、素子特性との対応づけという点からは不成功に終わった^{*1)}。そして、他の研究も同じような状況にある。このように対応づけが困難な理由は、素子特性に影響を与えている欠陥や不純物の量が非常に少ないことによる。それにもかかわらず、ある場合には対応づけが可能である。ここでは、素子特性との対応づけにある程度成功した二つの例を紹介する。まず、ESCAの測定原理とMOS素子特性について説明した後、MOS特性のうち絶縁耐圧としきい値電圧との対応づけについて述べる⁴⁾。

2. ESCA測定

ESCAとは、図2に示すように試料表面にX線を照射して、発生する光電子のエネルギー分析を行う手法である。エネルギー $h\nu$ のX線の照射によって発生する光電子の運動エネルギー E_k は、電子の結合エネルギーを E_B 、スペクトロメータの仕事関数を $q\phi_s$ とすると、

$$E_k = h\nu - q\phi_s - E_B \dots\dots\dots(1)$$

と表せる。ピークの位置から元素の種類や化合状態に関する情報が、ピークの強度から量に関する情報が得られる。

図2には、薄い酸化膜を持つSiからのESCAスペクトルが示してあり、酸化膜からのピークの位置が、下地の酸化していないSiのそれとはずれて観測される。このずれは化学シフトと呼ばれ、化合状態によって変わる。^{*2)}

さらに、酸化したSiのピーク強度 I_{Si-O} と酸化していないSi

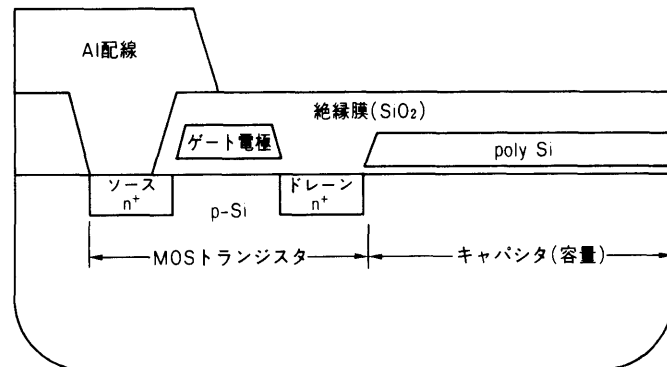


図1 記憶用MOS ULSIに使われる素子の断面図
16Mb(メガビット)のULSIなら、このような素子が1,600万個以上もある。 n^+ は高濃度n型Siの領域である。

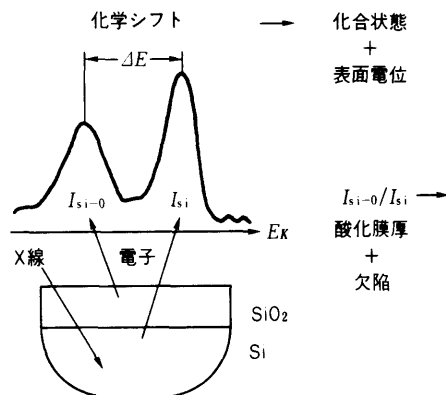


図2 ESCAによる測定手法と問題点
 ΔE は化合状態だけでなく、表面電位にもよる。また、 I_{Si-O}/I_{Si} は酸化膜厚だけでなく、膜中の欠陥の影響も受ける。

のピーク強度 I_{Si} との比は、酸化膜厚によって変わるので、この比を測定して酸化膜厚を求めることができる。

これらのことがすべて分かればよいが、実際には幾つかの問題がある^{5)~9)}。さらに、界面分析を行うためには、化合状態を変えないで界面を露出させる必要があり、しかもちょうど界面が露出した状態を分析したい。最後に、前述の素子特性との対応づけという問題もある。

3. MOSトランジスタの動作原理と特性

図1に示したMOSトランジスタでは、ゲート電極に電圧

※1) 実用的応用という観点からは、分析結果をなんらかの特性と関連づけられることが絶対必要であるが、実際には、それができない場合も多い。

※2) ただし、試料が絶縁体や半導体の場合には、表面電位に関する情報も含まれるので注意が必要である^{5)~7)}(後述)。

を印加することにより、ソースと呼ばれるSi上の領域からドレーンと呼ばれるもう一つの領域へ流れる電流を制御する。ゲート電極に印加する電圧をある電圧（しきい値電圧）より大きくすると、電流が流れるようになる。ULSIでは、このしきい値電圧を精密に制御することが必要である。

そのためには、まず、酸化膜の絶縁性が保持されていなければならない。この試験には、ゲート電極とSiとの間に電圧を印加して、電流が流れ始める（便宜上 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ）電圧（絶縁耐圧）を測定する。高集積化とともに、酸化膜 (SiO_2) は薄くなり、絶縁耐圧の制御が困難になる。酸化膜中の欠陥や不純物が絶縁耐圧に大きな影響を与えるが、その詳細については不明なところが多い。一方、しきい値電圧も、酸化膜中や SiO_2/Si 界面の欠陥や不純物の量や分布によって変わってしまうので、これらの制御が重要である。以下、これらの特性と関係づけられるESCAの測定結果を紹介する。

4. 酸化膜の欠陥の検出

2章で述べたように、ESCAを酸化膜厚の測定に使うことができる⁹⁾。酸化したSiと酸化していないSiのピーク強度比を R とすると、酸化膜厚 d は、

$$d = (\lambda \cos \theta) \ln (AR + 1) \quad \dots\dots\dots (2)$$

と表せる³⁾。ここで、 λ は $\text{Si} 2p$ 電子の脱出深さで、X線に $\text{MgK}\alpha$ を使った場合、 3.49 nm 、 A は定数 ($=1.28$) で、 θ は電子が出る方向と試料表面への垂線がなす角度である。膜厚 d が求められるかどうかは、 R が測定できるかどうかによって決まり、我々のESCA装置では、 λ の数倍の厚さまで R を求められる。なお、(2)式では酸化膜は、平たん、均質で、均一な厚さを持つと仮定している。

従来、Siの酸化膜厚の測定にはエリプソメータが用いられてきた。しかし、用いる酸化膜が高集積化とともに薄くなり、 10 nm 以下になると、エリプソメータの膜厚が信用できない場合がでてくる。この原因の一つは、酸化膜表面の吸着物であるが、ESCAでは、この影響がほとんどない状態で膜厚の測定が可能である。したがって、極薄酸化膜の厚さの測定にESCAは有用であるが、ここでは詳細は省略して、ESCAによる酸化膜 (SiO_2) の欠陥の検出について述べる。

数年前我々がMOS ULSI用ゲート電極材料の検討を行ったとき³⁾、材料選択のための必要条件として最も重要と考えたのは、電極/ SiO_2 /Si構造の高温安定性であった。と言うのは、高集積化とともに SiO_2 は薄くなる一方であるので、この安定性が最も懸念された。机上検討の結果、Mo（モリブデン）やW（タングステン）が候補として残ったが、電極として、MoとWのどちらが良いかを決めるときに、Mo/ SiO_2 /SiとW/ SiO_2 /Si構造の試料を $1,000^\circ\text{C}$ まで加熱して、 SiO_2 の変質の有無を調べた。それには、高融点金属を化学的に除去してから、 SiO_2 表面をESCAで検査した。

図3はその結果であり、Moの場合のほうが酸化していないSiが顕著に観測されている。先の(2)式を使って酸化膜厚を

求めると、 SiO_2 上の金属がMoとWの場合、それぞれ 14 nm と 17 nm になる。加熱前は、それぞれ $>17 \text{ nm}$ （現状では、この程度以上の膜厚は求められない。）と 17 nm であったので、Moの場合、膜厚の減少、すなわち、酸化膜の膜質の劣化があったことになる。ただし、普通、膜厚測定に用いるエリプソメータでは、ESCAで得られたような変化は認められなかった。MoとWで、加熱前も後もすべて 20 nm という値が得られた。したがって、ESCAの測定により、酸化膜中の局所的な欠陥が検出されたと考えられる。実際に、さらに高い温度で加熱すると、局所的に酸化膜が消失することを観察できる。この欠陥としては、酸化膜中の穴、薄くなっているところ、酸化していないSiの粒子などが考えられる。

以上のESCAの測定結果に対して、素子特性のほうはどうであろうか。酸化膜厚の違いに対応して、MOS電極にMoを用いた場合、絶縁耐圧は $0 \sim 2 \text{ V}$ で、Wの場合には $4 \sim 14 \text{ V}$ であった。このように、特性との対応もあることから、ESCAで測定する膜厚を「見掛けの膜厚」と呼び、酸化膜の膜質の評価に使うことにした。

他の検討の結果もWが良いことを示したので、Wをゲート電極に適用するための「Wゲートプロセス」の開発を行った¹⁰⁾。

Wの蒸着条件、熱処理、イオン打ち込みなどプロセス条件の検討で、上記ESCAの手法を利用した。図4に示すように、横軸に上記「見掛けの膜厚」 d_A をとり、縦軸に絶縁耐圧をとると、ばらつきのある d_A の測定値の最小値と絶縁耐圧との間に相関が認められた。この場合も、エリプソメータの膜厚については、各種プロセスによる変化も、絶縁耐

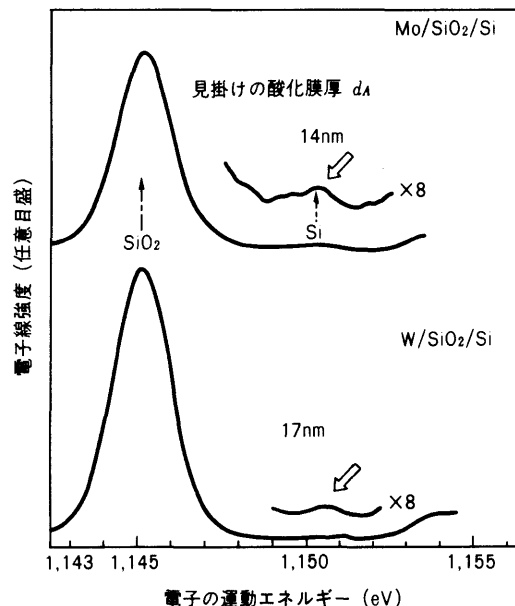


図3 金属/ SiO_2 /Si構造の $1,000^\circ\text{C}$ (H_2 中 1 h) 加熱による SiO_2 変質の比較

Moが SiO_2 上にある場合のほうが、酸化していないSi（矢印）が多く検出されている。 d_A は見掛けの酸化膜厚で、(2)式から求めた。なお、エリプソメータの膜厚はどちらも 20 nm であった。

※3) 従来はゲート電極には、poly（多結晶）Siを使っていたが、電極・配線の微細化による高低抗化の対策として、MoやWのような高融点金属の検討を行った^{9)~12)}。

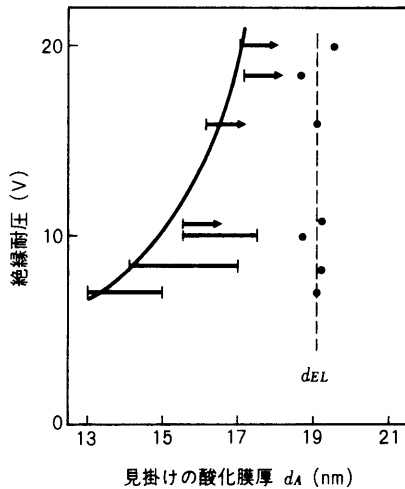


図4 ESCAの見掛けの膜厚と絶縁耐圧との相関

d_A は(2)式から求め、 d_{EL} はエリプソメータによる測定値である。

圧との相関も認められなかった。

これらの結果をみると、ESCAがかなり有用であると思われるが、すぐに日常の検査に使えるとは言えない。上記測定では、酸化したSiの強度を1とすると、その $\frac{1}{1,000}$ 程度の酸化していないSiの強度を測定する必要がある。そのためには、測定に長時間を要し、さらに、測定中の雑音に注意する必要がある。このような難しい点はあるが、特性との対応づけまで可能にしたのは、意義があると思われる。

5. 酸化膜内の微量電荷の検出^{4),12)}

前章で示したような、ESCA測定結果と素子特性との対応づけができたのは、ある意味では幸運であった。一般には、素子特性に影響を与える不純物や欠陥の量は、 10^{12}cm^{-2} 程度以下であり、これらがすべて表面にあったとしても、ESCAで検出するのは難しい。^{※4)}実際には、酸化膜内部にあるので、検出はさらに難しいということになる。以下、前述のしきい値電圧を変動させる不純物や欠陥の検出について、別の観点から検討する。なお、これらの不純物や欠陥は結局電荷として特性の変動に寄与するので、以後電荷と呼ぶことにする。

このような電荷の検出が可能であるかどうか、ESCA測定の原理に立ち戻って考えてみよう。図5は、ESCAのスペクトロメータ（金属）と試料のエネルギーバンド図である。測定するピーク位置（電子の運動エネルギー E_K ）は試料が半導体か絶縁体の場合には、(1)式のように表すことはできず、次のようになる。

$$E_K = h\nu - q\phi_s - E_B - q\phi_K \cdots \cdots (3)$$

ここで q は単位電荷で、 ϕ_s は表面電位である。ESCA装置の試料台とスペクトロメータを同電位にしておいても、この

※4) ESCAの検出限界は $10^{-1} \sim 10^0\%$ であり、表面に原子が 1cm^2 当り 10^{15} 個程度あるので、表面にだけ 10^{12} 個あっても検出できない（数原子層以上にわたってないと、検出できない。）

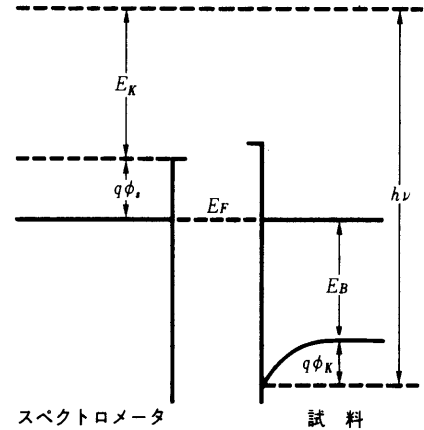


図5 ESCA測定における試料とスペクトロメータのエネルギーバンド図

半導体や絶縁体では、試料内部の電位変化の影響が測定結果に含まれる。

ように、一般には測定個所ではスペクトロメータと試料は同電位になっていない。これは、試料内部あるいは表面の電荷による。したがって、もし上記表面電位が測定できれば、試料の電荷に関する情報が得られることになる。すなわち、 E_K の違いを測定することにより、試料中の電荷の量が求められそうである。

例えば、厚さ20 nmの SiO_2 があって、電荷が SiO_2/Si 界面に集まっているとするなら、 $1 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$ の電荷は0.1 Vの電位差に相当する。したがって、もし測定した E_K の値が0.1 V違えば、 $1 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$ の電荷量の違いを検出できることになる。この量は、ESCAでピークとして検出できる量よりはるかに少ない。

このようなことから、前述のWゲートプロセスの開発で、この手法による電荷の検出を試みた。^{※5)}それには、各種濃度のNaイオンで汚染された³¹Si SiO_2 表面をESCAで測定して、素子特性から求めた「Naイオン濃度」〔可動イオン密度 (Mobile Charge Density) と呼ばれる。〕との相関を調べた。その結果、図6に示すように、 $10^{10} \sim 10^{12}\text{cm}^{-2}$ の範囲の可動イオン密度で、ばらつきはあるが、かなりの相関

※5) MOS素子では、Na（ナトリウム）のような SiO_2 中でイオンになりやすく、しかも動きやすい不純物を特に嫌う。なぜならば、このような不純物は、素子特性の信頼性を低下させる原因になるからである。つまり、ゲート酸化膜(SiO_2)に電圧を印加している間に SiO_2 内の電荷の分布が変わってしまい、 SiO_2 の下にSiにかかる電圧が変わってしまうからである。

Wゲートプロセスの開発では、まずNa不純物の低減により、Wのスパッタ・ターゲットの純度の問題を解決した。¹¹⁾しかし、後からWの外に、ホトレジスト（感光性有機物）からの汚染も問題となった^{4),12)}。この検討では、ホトレジスト材料やホトレジスト除去法を各種変え、素子特性とESCA評価を行って、Na汚染の少ないプロセスを確立した。

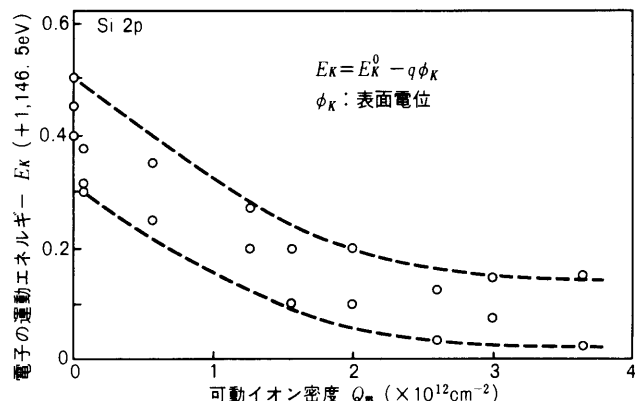


図6 MOS素子特性から求めた可動イオン(Na)密度とESCAによるSi2p電子ピーク位置 E_K との関係
SiO₂内に電荷(Naイオン)があると表面電位が変わり、それが E_K の値に反映される。Si上の厚さ20 nmのSiO₂について測定した。

が認められた。現有の装置の測定の精度は、0.025 eV程度であるので、 10^{10} cm^{-2} 台までは検出できそうである。最新の装置では、0.01 eV以下の精度も期待できるので、 10^9 cm^{-2} 台(素子特性測定の場合の限界と同程度)の不純物(電荷)の検出も可能であると思われる。さらに、この手法では、電極を付けなくても測定ができるので、試料作りが簡単である。また、同じ試料で元素、化合状態などの分析や膜厚の測定もできるのでつごうが良い。このようなことから、この手法は新しいプロセスの検討で役に立つ。

しかし、問題点もかなりある。主なものは以下に述べるとおりである。

(1) もともと試料中にあったイオンの外に、X線照射によって形成される電荷の影響も測定結果に含まれてしまう。図7は、ピーク位置 E_K のX線照射時間依存性を示す。X線照射によって形成される電荷(電子、正孔)の再分布やトラップ(捕獲準位)への捕獲によって表面電位は変化するので、 E_K も同図のように変化する。したがって、不純物イオンの検出には、このX線照射の効果がほぼ同じである必要がある。ただし、図7のような結果は、不純物イオン以外の電荷の検討に使える。詳細は省略するが、やはり信頼性と関係ある「ホットキャリア効果」(素子の微細化によりSiO₂直下のSiが高電界になり、エネルギーの高い電子や正孔がSiO₂に飛び込む現象)の評価に応用できる⁴⁾。

(2) 試料と試料台との接触に注意する必要がある。当然のことながら、Siのような半導体では、電気的接触がとれないことがある。我々は、試料の裏面にダイヤモンドの針できずをつけてから、AgペーストでCuの試料台に取り付けた。

6. まとめ

ESCAは、表面、界面の化合状態分析手法として広く使われているが、(1)微量分析ができない、(2)半導体、絶縁体では化合状態の外に表面電位の情報も含まれてしまう、などの問題もある。半導体素子製造プロセスでは、界面状態の制御が重要な位置を占める。しかし、素子特性との対応づ

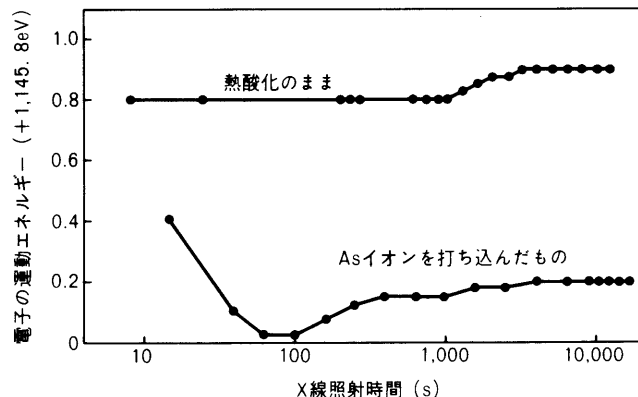


図7 Si上の厚さ20 nmのSiO₂のSi2p電子ピーク位置 E_K のX線照射時間依存性
試料の履歴により捕獲準位の量や分布が変化するため、このような違いが認められると考えられる。

けという点では、特性に影響を与える不純物や欠陥の量が少ないため、対応づけが困難であった。

本研究では、ESCA測定の問題点を検討している過程で、逆に、それらを素子特性を決めている要因の検出に使えるということを見いだした。このような検討を今後も続けて、素子界面制御のための材料評価技術を確認していききたい。

参考文献

- 1) 岩田誠一：日本金属学会会報，28，5 (1989)。
- 2) 服部健雄：応用物理，56，1412 (1987)。
- 3) A. Ishizaka, S. Iwata and Y. Kamigaki: Surf. Sci., 84, 355 (1979)。
- 4) S. Iwata: SEMICON OSAKA'89 Technology Seminar Proceedings, Osaka 91 (1989), p.91
- 5) 岩田誠一，外：日本金属学会会誌，43，380 (1979)。
- 6) 岩田誠一，外：日本金属学会会誌，43，388 (1979)。
- 7) 岩田誠一，外：日本金属学会会誌，52, 771 (1988)。
- 8) 岩田誠一：Semiconductor World, 7, 166 (1988)。
- 9) S. Iwata: Grain Boundary Structure and Related Phenomena, Proc. JIMIS-4 (1986), Suppl. Japan Inst. Metals, Minakami (1986), p.979
- 10) S. Iwata, N. Yamamoto, N. Kobayashi, T. Terada and T. Mizutani: IEEE Trans. Electron Devices, ED-31, 1174 (1984)。
- 11) S. Iwata: Abst. 16th Conf. Solid State Devices and Materials, Kobe (1984), p.15
- 12) 齊藤政良，山本直樹，岩田誠一，川本佳史：電子情報通信学会研究会資料，SSD 86-173, 23 (1987)。

光電子分光法によるSi表面酸化過程の解析

Photoemission Study of Si Surface Oxidation

中沢 正敏* 関山 秀雄**

(平成2年2月9日受理)

1. 緒言

薄膜化が急速に進んでいるSiのULSI技術の確立には、薄膜の化合状態・組成・構造を原子レベルで評価することが必要不可欠となってきている。特に、ULSIの信頼性向上には SiO_2 -Si界面状態・組成の解明がきわめて重要である。これまでも、 SiO_2 -Si界面に関しては光電子分光法^{1)~7)}、オージェ電子分光法¹⁾、イオン散乱分光法⁸⁾などによって幅広く調べられているが、まだ必ずしも十分に明らかにされたとは言えない。特に、 SiO_2 -Si界面の状態・組成が酸化膜形成前の表面処理の違いによって、どのように異なるかを明らかにすることが、実用上きわめて重要な課題となってきている。さらに、Siデバイスの高集積化に伴い SiO_2 の薄膜化が進むと、酸化膜形成の制御技術の確立が必要となってくる。これには、Si表面の初期酸化過程、さらにその初期酸化機構を明らかにしておく必要がある。

上記の観点から、筆者らは放射光利用の高分解能光電子分光法を用いて、Si表面の酸化過程の解析を試みた。まず、アニーリングにより得たSi清浄表面の酸化過程について、続いて面方位による酸化の違いについて調べた。次に、HF処理・水洗処理を施したSi表面の酸化過程を調べ、清浄表面の場合との相違点を明らかにした。本報告では、上記の実験とその結果について述べる。

2. 実験

2.1 放射光を利用した光電子分光

光電子分光の実験には、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設でのビームライン8の分岐ラインA (BL-8 A)からの単色光を用いた。図1はその概略構成で、BL-8 Aは前置偏向鏡、回折格子モノクロメータ、後置鏡、測定装置などから成る⁹⁾。同図で左方からの放射光は入射角89度で前置鏡に入射し、続いて回折格子モノクロメータにより単色化される。利用可能な波長域は0.8~30 nm (約1,500~40 eV)で、波長分解能 ($\lambda/\Delta\lambda$) はAr $L_{2,3}$ 吸収端 (~5 nm)で約1,000である¹⁰⁾。モノクロメータからの単色光を、後置鏡によって鉛直方向で集光させ平行ビームとして、測定装置内の試料に入射させる。試料上でのビームサイズは水平方向8 mm、鉛直方向1 mmである。

光電子スペクトルを得るには、単色光を試料に照射し、このとき発生する光電子の運動エネルギー分布を電子エネルギー分析器 (ダブルパス円筒鏡面形) によって測定する。入射光強度 I のモニタには、試料前方に金メッシュを設置してこのメッシュからの二次電子を増幅して得られる信号を用いている。

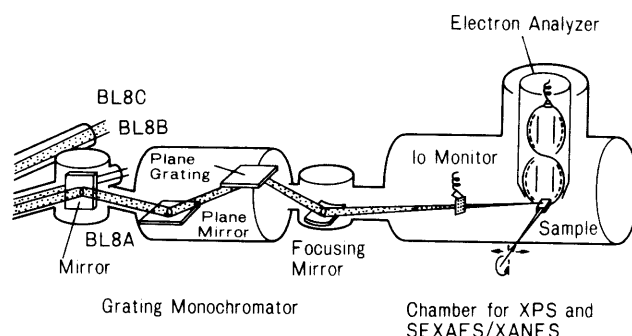


図1 放射光利用光電子分光の実験装置構成

測定装置には上記のほかに試料加熱機構、イオン銃などを設置しており、装置内真空度は 5×10^{-8} Paである。本光電子分光では、40~150 eVの入射光領域でエネルギー分解能0.3 eVを得ている¹¹⁾。

2.2 実験の方法

測定装置内でArイオンスパッタ (4 kV - 1 μ A) とアニーリング (約1,000 $^{\circ}$ C) を繰り返してSi (100) 表面を清浄化した後、Si基板温度と酸素 (O_2) 露出量を変えてその表面状態の変化をin-situで調べた。Si (111) および (110) 面についても、同様の手順に従って実験を行った。

次に、HF処理・水洗処理のSi表面に関する実験の手順は以下のとおりである。最初に、濃度5%のHF溶液中にSi (100) 基板を約2分間浸し、自然酸化膜を除去した。これを水洗し続いて窒素雰囲気中で乾燥させた後、測定装置内に設置した。水洗後Si基板表面が大気にさらされていた時間は3分程度であった。このような処理を経たSi (100) 面について、清浄表面の場合と同様に基板温度および酸素露出量を変えてその表面酸化状態の変化を調べた。

3. 実験結果と検討

3.1 Si (100) 清浄表面の酸化過程

酸素雰囲気中にSi (100) 清浄表面を露出したときのSi2p光電子スペクトルの変化を図2に示す。これらスペクトルの測定では、表面状態に最も鋭敏となるように入射光エネルギー $h\nu$ を130 eVに選定した。このときのSi2p光電子の脱出深さは0.6~0.7 nmである⁷⁾。図3は、図2のスペクトルa~iについて各酸化段階の前後でスペクトルの差をとったものである。差をとることによって、酸化の進行に伴った表面状態の変化がより明瞭 (りょう) となる。差スペクトルで零から上側 (+) は状態変化に伴い新たに生成した成分、下側 (-) は消失した成分を表す。

まず、室温で清浄表面を20 L (L: ラングミュア, 1 L = 1.3×10^{-4} Pa $\cdot$ s) の酸素に露出すると、図2の差スペクト

* 株式会社 日立製作所 中央研究所 第4部

** 株式会社 日立製作所 中央研究所 第4部、理博

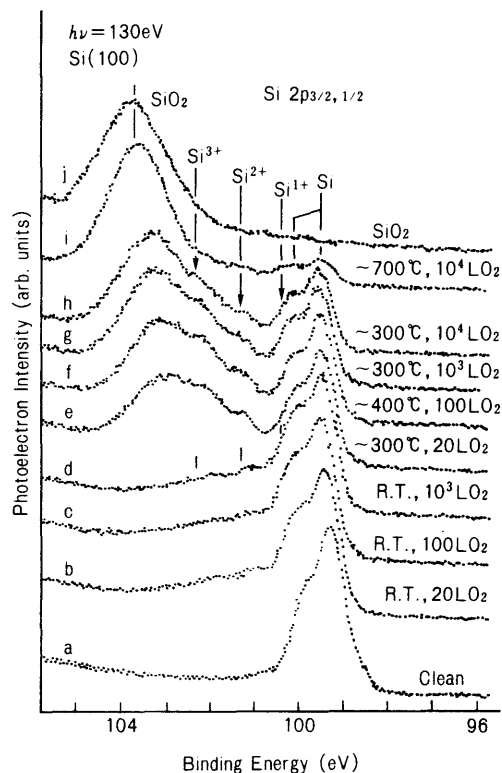


図2 基板温度および酸素露出量を変えたときのSi(100)面からのSi2p光電子スペクトルの変化

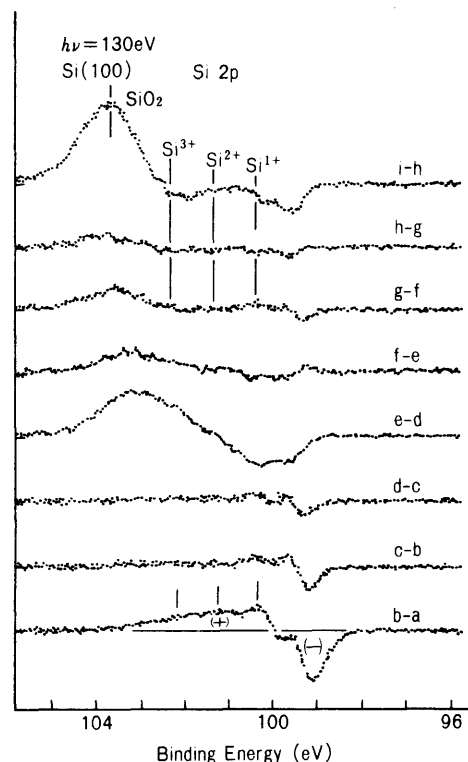


図3 Si2p差スペクトルの変化(図2中のスペクトルの差を示す。)

ル(b-a)からわかるように、再配列したSi清浄表面特有の表面準位ピーク¹²⁾〔(-)成分に相当〕が消失する。これに伴って、バルクSiに比べて高結合エネルギー側に三つの成分が新たに形成される。これらは、Siが酸素と結合した結果生じたもので、SiとSiO₂との中間的な酸化状態Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺に相当する。ここで、Si¹⁺はSiの4本の結合ボンドのうち1本だけが酸素と他は近隣のSiと結合している状態を表す⁵⁾。Si²⁺、Si³⁺についても同様で、4本のボンドのうちおのおの2本、3本が酸素と結合している状態を表す。

室温で酸素露出量を20 Lから1,000 Lに増加しても酸化の著しい進行はみられず、Si⁴⁺(SiO₂)成分が形成されるまでには至らない。この結果は、室温では酸素原子がバルク中に容易には拡散できないため、1層程度の表面酸化層が形成された段階で酸素吸着がほぼ飽和することを示している。すなわち、この程度の酸素露出では酸素は最表面Si原子のダングリングボンドと結合しているか、Si原子間に入り込んだとしても1層目と2層目の間でとどまっているに過ぎない。

続いてSi基板を約300℃に加熱して20 Lの酸素に露出すると、差スペクトル(e-d)からわかるように、中間状態成分が増加すると同時にSiO₂が形成され始める。これは酸素のバルク中への拡散の結果による。さらに、700℃に基板温度を上げて10⁴L酸素雰囲気露出すると酸化がいつそう進み、SiO₂膜厚が増加する。この膜厚の増加に伴って、中間状態成分Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺から成るSiO₂-Si界面はバルク中へと移っていく。このため、図2のスペクトルiでは、バルクからの酸化していないSi成分の強度が著しく減少する。

次に、上記各成分の強度変化を定量的に把握するために、スペクトルのピーク分離処理を行った。その例を図4に示す。図5は、分離処理によって得られた各成分の強度を、酸化の進行(図2のb~i)に対してプロットした結果である。同図中縦軸は、破線で示したバルク(Si⁰⁺)からの強度で規格化してある。

図5の結果から、室温では酸素露出によって主にSi¹⁺が生成され、酸素露出量の増加に伴ってSi²⁺、Si³⁺成分がわずかに増加する。300~400℃に加熱して酸化を促進させるとSiO₂が形成され始め、基板Siとの界面ではSi¹⁺成分の割合が減少し、一方Si³⁺成分の割合が著しく増加する。SiO₂膜が1 nm以上形成された段階(h~i)では、Si¹⁺:Si²⁺:Si³⁺成分の比率がほぼ一定となり、界面でのこれらの中間状態成分の組成は一定になるものと推定される。

3.2 面方位によるSi初期酸化状態の相違

表面再配列構造や面内原子密度が面方位により異なることから、Si清浄表面の初期酸化状態も面方位により異なってくる^{11,2)}。図6は、Si清浄表面を室温で1,000Lの酸素に露出した初期酸化状態について調べた結果で、Si2p光電子スペクトル(hν=130eV)の面方位による相違を示す。(110)面と(100)面とは大きな差異はみられない。一方(111)面では(110)、(100)面に比べて中間状態成分Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺の形成量が大きく、酸化の進みが速いことがわかる。

上記Si(111)面の初期酸化状態についてより詳細に調べるため、入射光エネルギーhνを変えて光電子スペクトルの測定を行った。図7はその結果である。hνを115 eVから130

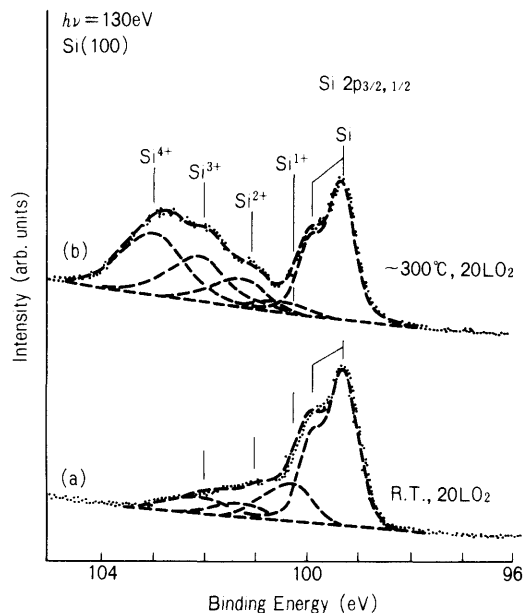


図4 Si2p光電子スペクトルのピーク分離の例

eVへと変えると、Si2p内殻準位（結合エネルギーは約99.3 eV）からの光電子の運動エネルギーが変化し、これに伴い光電子の脱出深さが約2nmから0.6nmと浅くなる。表面状態に対する感度を高めるにつれて（ $h\nu$: 115→130eV）、 Si^{3+} および Si^{4+} 成分の割合が大きくなることから、 Si^{3+} および Si^{4+} 成分は主に表面近傍に形成されており、これらは最表面Si（adatom）と酸素原子との結合によって生じたものと考えられる。

3.3 HF処理Si(100)面の酸化過程

図8はHF処理・水洗処理後のSi(100)面からの光電子スペクトル（MgK α 線励起， $h\nu=1254\text{eV}$ ）で、Si以外にCやOが検出されている。これらCやOは処理後試料表面に吸着したヒドロカーボン、 H_2O などによる。また、この場合試料表面でのF原子の量は光電子分光の検出限界（0.1～0.2原子層）以下であった。

上記処理後、基板温度が室温続いて400℃で酸素に露出したときの表面状態の変化を調べ、3.1の清浄表面の場合との相違を明らかにした。図9はその結果で、清浄表面を実線で、HF・水洗処理表面を鎖線で示した。酸素雰囲気への露出前で両者を比較すると、Si2p光電子ピークの結合エネルギーに関して0.3～0.4eVのシフトがみられる〔図9(a)〕。このシフトは、HF・水洗処理後の表面ではCやOが吸着しているため、清浄表面に特有の表面準位が消失した結果生じたものである。

清浄表面では室温で1,000L酸素に露出されると、酸素との結合の結果 Si^{1+} 、 Si^{2+} 、 Si^{3+} 成分が形成されるが、HF・水洗処理表面では酸素に露出しても大きな変化を示さない。すなわち、ヒドロカーボン、 H_2O などによる吸着層が、表面の酸化の進行を抑えているものと考えられる。さらに、基板を400℃に加熱し1,000Lの酸素に露出して酸化を進めても、図9(c)にみられるように、HF・水洗処理表面では清

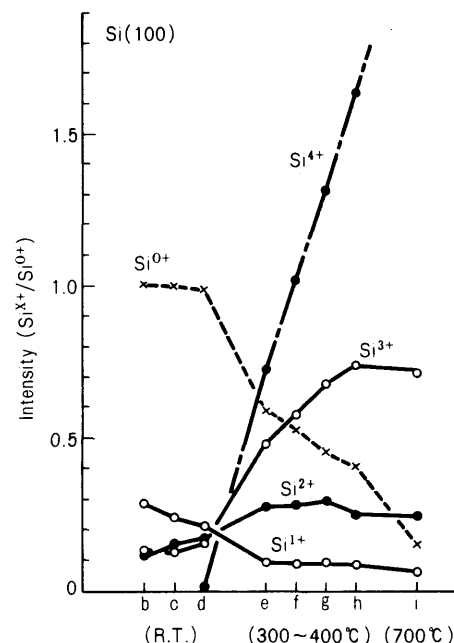


図5 酸化の進行b～i（図2参照）に対する異なった酸化状態成分の強度変化

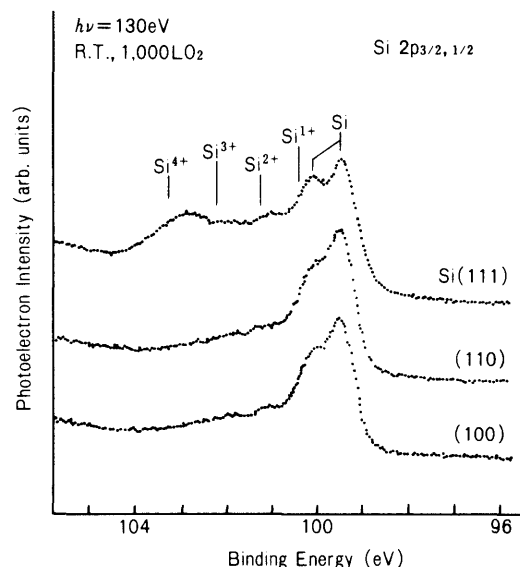


図6 初期酸化状態でのSi2p光電子スペクトルの面方位による違い

浄表面の場合に比べて Si^{4+} 成分の形成量が少ない。これに対応して、HF・水洗処理表面では低酸化状態成分である Si^{1+} あるいは Si^{2+} 成分の割合が大きく、酸化の進みが遅いことがわかる。これら中間状態から成る層が平坦であると仮定して、その中間層の厚さを求めると約1nmであり、清浄表面の場合に比べて約2倍厚くなっている。このように、酸化膜形成前のSi表面の状態によって酸化の進み方ひいては SiO_2 -Si界面の組成、厚さなどが大きく異なってくることがわかる。

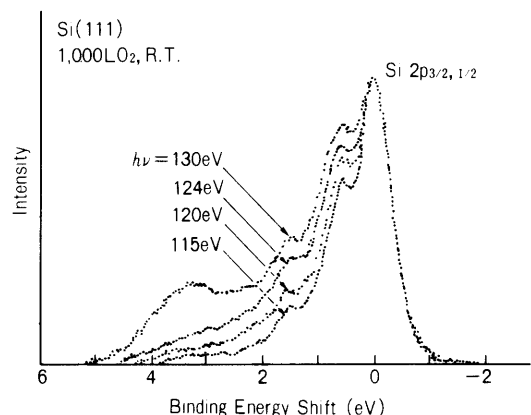
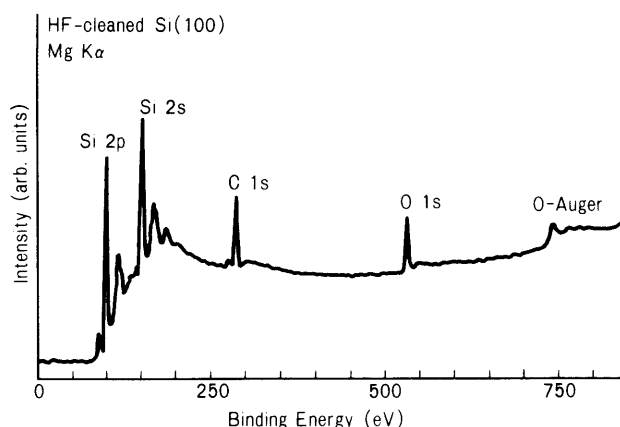
図7 初期酸化状態でのSi2p光電子スペクトルの $h\nu$ 依存性

図8 HF処理・水洗処理後Si(100)面からの光電子スペクトル

4. 結 言

Si清浄表面(約1,000℃のアニーリングによる。)およびHF処理・水洗処理後Si表面の酸化過程を放射光利用の高分解能光電子分光法によってin-situで調べた。その結果、Siの初期酸化での表面状態について以下の事項が明らかになった。

(1) Si清浄表面の初期酸化(室温で、数十L～数千L酸素露出)では、SiとSiO₂との中間的な酸化状態成分Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺が形成される。

(2) これら中間状態成分の形成量は、面方位の違いによって差が生じ、(111)面では(110)、(100)面に比べてSi³⁺、Si⁴⁺成分の形成量が著しく大きく、酸化の進みが速い。

(3) 続いて約400℃に加熱すると、酸化が促進されて、SiO₂が形成され始める。このSiO₂と基板Siとの界面には、上記Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺成分が特定の比率をもって分布している中間層が存在する。

(4) HF処理・水洗処理後表面では上記清浄表面に比べて酸化の進みが遅く、しかも中間層が厚さ約1nmと約2倍厚くなっている。

最後に、本研究は高エネルギー物理学研究所と日立製作

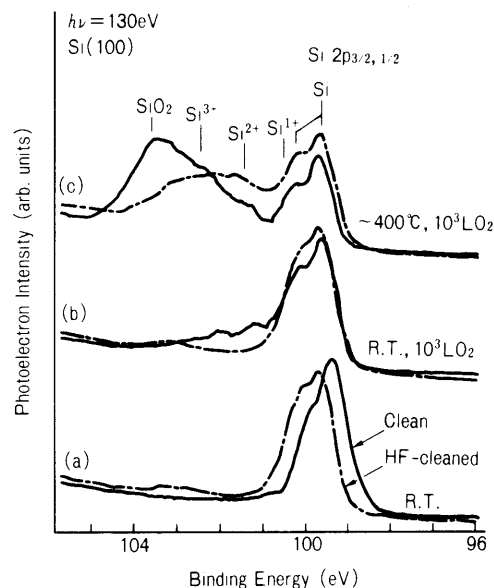


図9 アニーリングによって得た清浄表面(実線)とHF処理・水洗処理表面(鎖線)の酸化過程の違い

所との協定研究に基づき行われたものであることを付記する。

参考文献

- 1) C. R. Helms, J. Vac. Sci. Technol. 18, 608 (1979). 及びその中の文献
- 2) C. Y. Su, P. R. Skeath, I. Lindau, and W. E. Spicer, J. Vac. Sci. Technol. 19, 481 (1981).
- 3) R. P. Vasquwz and F. J. Grunthaner, Surf. Sci. 99, 681 (1980).
- 4) A. Ishizaka, S. Iwata, and Y. Kamigaki, Surf. Sci. 84, 355 (1979).
- 5) G. Hollinger and F. J. Himpsel, Appl. Phys. Lett. 44, 93 (1984).
- 6) W. Braun and H. Kuhlbeck, Surf. Sci. 180, 279 (1987).
- 7) M. Nakazawa, Y. Nishioka, H. Sekiyama, and S. Kawase, J. Appl. Phys. 65, 4019 (1989).
- 8) B. R. Weinberger, G. G. Peterson, T. C. Eschrich, and H. A. Krasinski, J. Appl. Phys. 60, 3232 (1986).
- 9) Photon Factory Activity Report 3, 59 (1984/85).
- 10) M. Itou, T. Harada, and T. Kita, Appl. Opt. 28, 146 (1989).
- 11) 中沢正敏, 川瀬 進, 関山秀雄 : 表面科学9, 446 (1988).
- 12) F. J. Himpsel, P. Heiman, T. C. Chiang, and D. E. Eastman, Phys. Rev. Lett. 45, 1112 (1980).

マイクロプローブRHEEDによるSi-MBE成長過程のその場観察

In situ Observation of Si MBE Processes using Microprobe RHEED

市川 昌和* 土井 隆久**

(平成2年1月31日受理)

1. はじめに

RHEED (反射電子回折) 強度の振動現象を利用した MBE (分子線エピタキシー) 技術は、原子層レベルで薄膜結晶成長を制御する目的で広く用いられている。この技術は、RHEED強度振動が薄膜の原子層 (layer-by-layer) 成長に起因することに基づいている。したがって、強度振動と成長機構の関係を明確にすることは、成長を制御する上できわめて重要である。

従来、強度振動と成長機構の関係はRHEED図形を解析することによって行われている¹⁾。しかし、強度振動のふるまい (周期、位相など) は、回折条件 (入射角、方位角など) に依存しており、これが強度振動現象と成長機構の関係を明確にすることを妨げている²⁾。

そこで筆者らは、マイクロプローブRHEED (μ -RHEED) を使用し、Si基板上にSi薄膜が原子層毎に成長するようにミクロにその場で観察した。これにより、RHEED強度振動とMBE成長機構の関係を明らかにすることを試みた。

2. μ -RHEEDの構成と特徴

筆者らが開発した μ -RHEEDの構成を図1に示す^{3)~5)}。

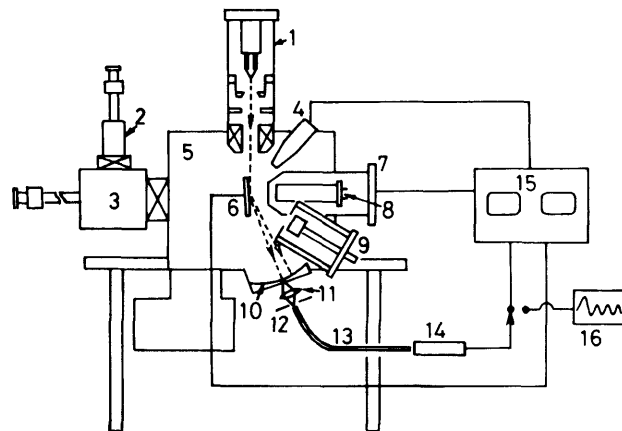
本方法は、一言でいえば反射回折線強度を画像信号とした走査電子顕微鏡である。回折線の強度は、表面層の結晶方位や結晶構造のごくわずかな変化に敏感なため、原子層レベルの表面微細構造を、REM (反射電子顕微鏡) 像により観察できる。本実験では、電子ビーム蒸発源を使用してSiのMBE成長を観察した。試料室の真空度は、通常 8×10^{-11} Torrに保たれ、成長中は 1×10^{-9} Torr程度であった。

3. Si (111) 面でのSiのMBE成長の観察

3.1 基板温度350℃

基板温度350℃でSiを成長させた場合の鏡面反射回折線の強度変化を、図2に示す。この強度は $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向入射、333と444ブラッグ条件の間のoff-Bragg条件で測定した。Siの成長速度は、膜厚計から毎分0.3原子層 (ML) であることを確認した。

成長を開始すると反射強度は増加し、膜厚が2原子層付近で最大となりそれから減少し、6原子層以降安定な強度振動が観察された。この振動の1周期は、Si (111) 面の単位原子層である2原子層の成長に対応する。しかし、振動強度の極小が単位原子層の完成に対応しており、通常の振動から180度位相がずれた振動が観察されている。これは、散漫散乱強度を主に検出しているためであり、図2に示す反射回折図形によって確認される。矢印で示すスポットは、

図1 μ -RHEEDの構成

① 電界放射形電子銃、② 試料交換室、③ 準備室、④ 二次電子検出器、⑤ 試料室、⑥ 試料、⑦ 電子エネルギー分析器、⑧ クロスドセンセル形蒸発源、⑨ 電子ビーム蒸発源、⑩ 蛍光スクリーン、⑪ 光学レンズ、⑫ アパーチャ、⑬ 光ファイバ、⑭ 光電子増倍管、⑮ 陰極線管、⑯ レコーダ

強度が最大のとき最もストリーク状になり、強度の減少に伴い、スポット状になっていることがわかる。

図2の中で矢印で示した膜厚での基板表面の微細構造を図3に示す。ある膜厚に相当する点で、Siの蒸着と基板の加熱を中止し、表面の状態を凍結した状態で観察した。この方法を繰り返すことにより、表面の微細構造の変化を追った³⁾。このとき、SN比のよい像を得るために444ブラッグ条件を満足する鏡反射回折線を使用して、REM像を得た。

成長を開始すると、テラス部分のコントラストが反転して暗くなり、2原子層付近で最も暗くなった。このコントラスト変化は図2の強度変化と矛盾しない。REM像を得る場合、主としてスポット部分を使用しており、散漫散乱強度の変化と逆位相になるからである⁶⁾。このコントラスト変化は、成長温度が低いため、基板より結晶性の劣る薄膜が成長し始めたことを示している。

さらに成長すると、表面はまだらもようを示しながら[図3 (d)] 明るくなった。そして、同図 (e) に示す像が、単位原子層完成時 (6原子層) に得られた。この像は、基板表面の構造同図 (a) とほぼ同じ構造を示しており、原子レベルで、平らな表面が形成されたことを示している。しかし、コントラストは基板ほど一様ではなく、Siのクラスターが表面に存在していることを示唆している。

さらに1原子層成長させた条件 [7原子層、図3 (f)] では、再びテラスのコントラストは暗くなり、強度振動の周期に従って (e) から (f) の表面構造が繰り返された。

* 株式会社 日立製作所 中央研究所 第4部、理博

** 株式会社 日立製作所 中央研究所 第4部

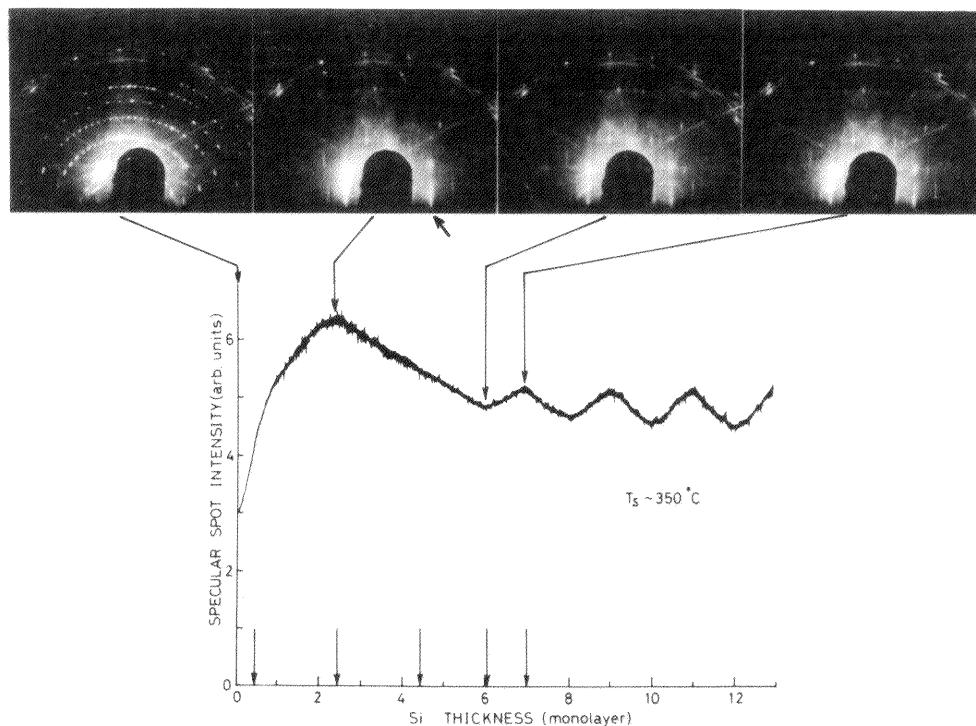


図2 MBE成長中の鏡面反射回折線の強度変化
矢印は図3(b)~(f)の膜厚に相当する。

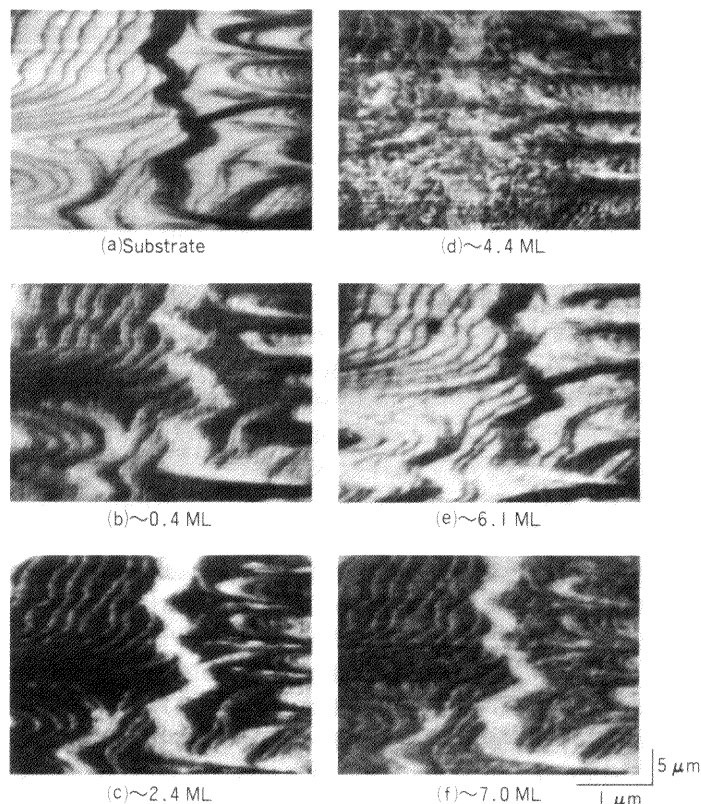


図3 MBE成長中のSi基板表面のREM像 (基板温度: 350 °C)
(a)~(f)は、各膜厚でのREM像を示す。(MLは1原子層を示す単位)。

テラスが暗くなる理由は、核形成によって散漫散乱強度が増大したためである。また、この過程を通じて、基板上の2原子層ステップの形が保存されることが観察された。[(a)と(e)を比較]。

薄膜の結晶成長機構は、大きくは二つに分けられる。一つは、表面に吸着した原子が拡散して原子層ステップに捕獲され、ステップが移動するステップ成長である。もう一つは、吸着原子が表面であまり拡散しないため、ステップに捕獲されずにテラス上で二次元核を作り、成長していく二次元核成長である。成長中にステップの移動がないという上記実験事実は、成長過程が二次元核成長によって支配されていることを示す。さらに、2原子層成長ごとに、同じような表面構造が繰り返されている。これらの結果は、RHEED強度の振動時には、二次元核成長を伴う層(layer-by-layer)成長により、Si薄膜が成長していることを示している。

また0~6原子層の膜厚領域で、反射強度が異常に大きく、強度振動が観察されていない(図2)。これは、成長時には表面の7×7再配列構造を壊さなければならないことに起因すると考えられる^{3)~5)}。

3.2 基板温度500 °C

350 °Cの場合と事なり、RHEED強度の振動はほとんど観察されなかった。また、成長中は7×7構造による回折スポットが明瞭(りょう)に観察された。このときの表面の微細構造の変化を図4(a)~(f)に示す。この温度では、表面拡散能が増大し、大部分の吸着原子が、ステップと相互作用できる状況にある³⁾。

このとき、表面に吸着したSi原子は、主にステップの下側から暗いコントラストを持って成長し始め[図4(b)],

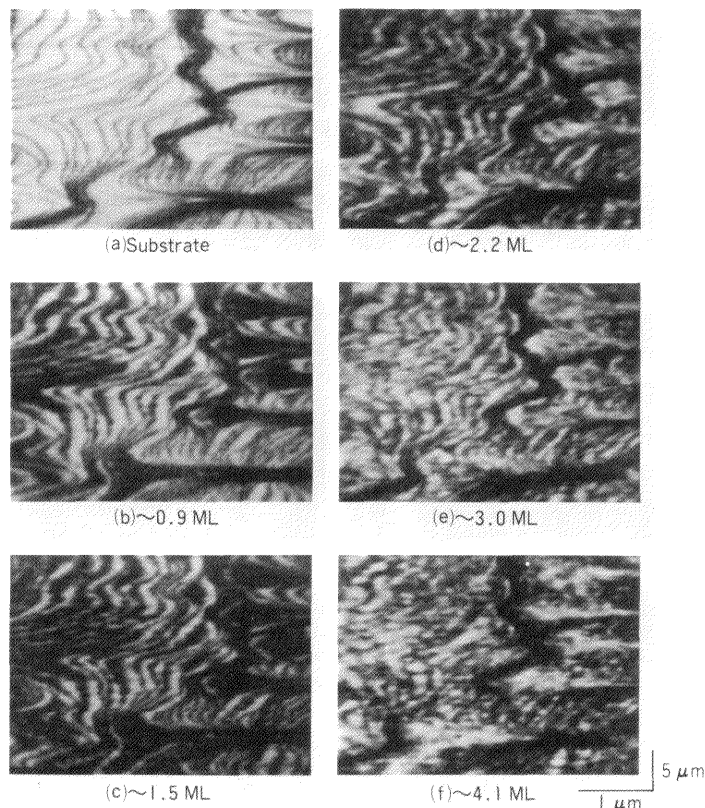


図4 MBE成長中のSi基板表面のREM像（基板温度：500℃）
(a)～(f)は、各膜厚でのREM像を示す。

成長領域の拡大につれてステップの形が変化することが観察された [同図 (f)]。

この結果は、ステップが吸着原子の捕獲場所となり、成長過程がステップ成長により支配されていることを示して

いる。ステップ成長の場合、電子線の可干渉域 ($\sim 5\text{nm} \times 100\text{nm}$) 内での表面の原子レベルの凹凸は変わらないと考えてよい。このため、強度振動が観察されなかったと考えられる。

4. Si (001) 面でのSiのMBE成長の観察

4.1 Si (001) 基板表面

Si (001) 面では、1原子層ごとにダングリングボンドの方向が90度異なる。通常の(001)清浄表面には、1原子層単位のステップが無数に存在するので、おのおのの原子面に対応して 2×1 と 1×2 の表面構造が共存した、ダブルドメイン構造が(001)清浄表面に現れる。

これに対して、2原子層ステップだけが表面に存在する場合は、同一の表面構造 (例えば 2×1 構造) を持つシングルドメイン構造が表面に現れる。このようなシングルドメイン構造が、(001)面から数度オフした基板表面を、超高真空中で高温アニールすることによって得られることをKaplanが報告している⁷⁾。また、Sakamotoらは、(001)ジャスト ($< 0.1^\circ$) 基板で、数百ナノメートルのSiのバッファ層を成長させた後、約1,000℃、数十分間超高真空中でアニールすることによって、 2×1 シングルドメイン構造が得られることを報告している⁸⁾。

このような表面のシングルドメイン化は、Si基板上にGaAsなどの化合物半導体を、ヘテロエピタキシャル成長させる場合に重要と考えられている。良質のGaAs薄膜などを得るためには、アンティフェーズドメインの抑制が大きな問題であるが、これが発生する主原因(001)基板表面に存在する1原子層ステップに起因すると考えられているからである⁹⁾。

本研究でも(001)基板表面のシングルドメイン化を試みた。基板試料として、(001)から2分以内の傾きを持つウエーハから短冊状に切り出したものを用いた。この結果を図5に示す。超高真空中で1,200℃、3秒間のフラッシングを行うと、(a)に示すようなREM像が得られた。この像

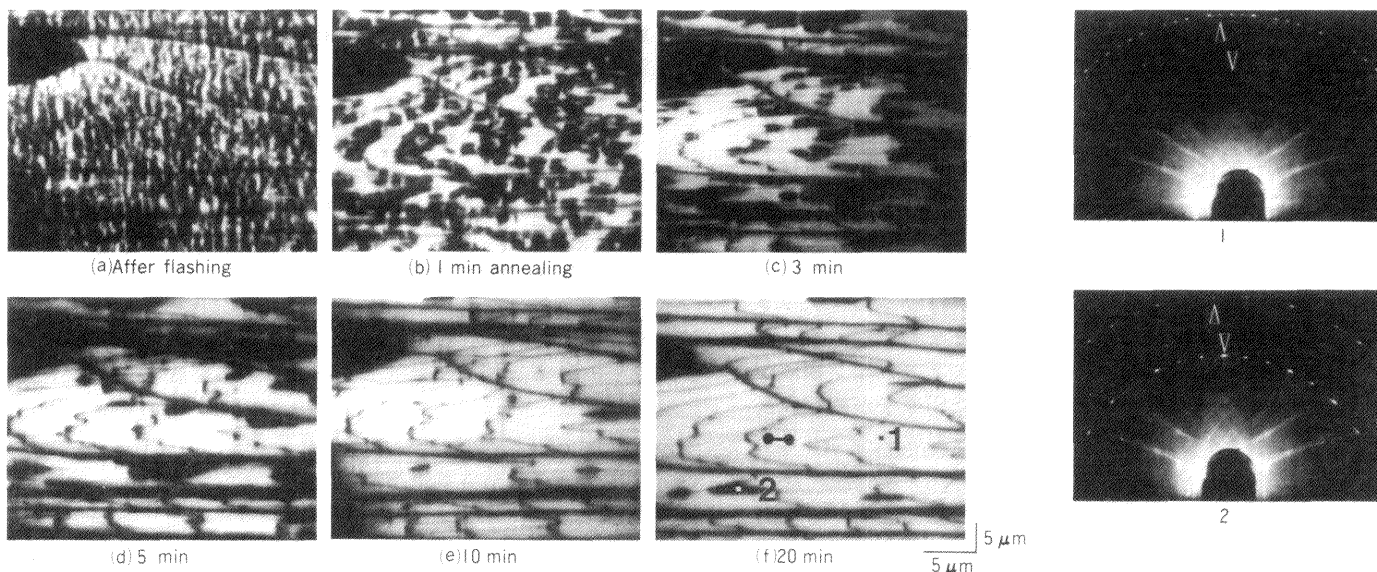


図5 Si (001) 基板表面のアニール過程を示すREM像
(f)の点1、2から得られた回折図形も示す。●●はダイマーの方向を示す。

は、 2×1 再配列構造による回折スポットを用いて得たもので、明るい領域が 2×1 構造を持つドメイン、暗い領域が 1×2 構造を持つドメインを示している。表面はまだら模様を示しており、2種類のドメインが表面に混在して存在していることがわかる。

しかし、 900°C のアニールを繰り返すにつれて 2×1 ドメインが拡大し、20分のアニールを行うと、(f)に示すように、ほぼ 2×1 シングルドメイン構造が得られた。しかし、完全にはシングルドメイン化はせず、幅の狭い 1×2 ドメインが残された。このことは、暗い領域から得られた回折図形から確認できる。また、回折図形から、明るい領域では、 2×1 構造を作るダイマー（原子対）の方向が、REM像内で水平方向であり、暗い領域では垂直方向であることがわかる。[(f)]。このような構造を示す表面に、Siを成長させた。

4.2 Si/Si (001)

図6に、基板温度 450°C でSiを成長させた場合の、基板表面のトポグラフィ変化を示す。約1原子層成長させると、明暗のコントラストが反転した[(b)]。これは、1原子層の成長により、 2×1 ドメインが 1×2 ドメインに、 1×2 ドメインが 2×1 ドメインに変わったことを示している。成長を続けると、表面は灰色となり[(c)]、2原子層付近ではほぼ成長前のトポグラフィに戻った[(d)]。さらに成長を続けると、奇数原子層ではコントラストが反転し[(e)]、偶数原子層では、ほぼ成長前のトポグラフィに戻ることが観察された[(f)]。この結果は、Si薄膜が1原子層単位で、基板表面上で成長していることを示している。しかし、成長表面のコントラストは基板のそれとほぼ同様ではなく、成長しつつある原子層上にもSi薄膜が成長していることを示している。

このときに得られる 2×1 再配列構造による回折スポットの強度変化を、図7(a)に示す。2原子層の周期を持つ明瞭な振動が観察されており、 2×1 ドメインと 1×2 ドメインが、成長につれて交互に表面上に現れていることがわかる。図6の結果から、コントラストは変わるが、おのおののドメインの形状は保存されていることがわかる。このことは、二次元核成長によってSi薄膜が成長していることを示している。

基板温度 750°C でSiを成長させた場合の、基板表面のトポグラフィ変化を図8に示す。このとき、1原子層付近の膜厚まで、暗いコントラストを持つ 1×2 ドメイン領域が増大し[(b)]その後、矢印で示す 1×2 ドメインが膜厚の増加につれて右に移動した[(c), (d), (e), (f)]。この結果は、1原子層ステップが移動するステップ成長により、Si薄膜が成長していることを示している。

ここで、1原子層付近の膜厚まで 1×2 ドメイン領域が増大しているが、これは、表面に吸着したSi原子が初期成長時に、幅の広いテラス上でクラスターを形成すること示している。さらに、成長した 1×2 ドメイン領域は、像中で水平方向に押しつぶされた形をしており、ダイマーの方向がステップに対して垂直になるステップの割合が、増大している。これは、 1×2 構造を作るダイマーの方向が、1原子層ステップに対して垂直である場合、そのステップ

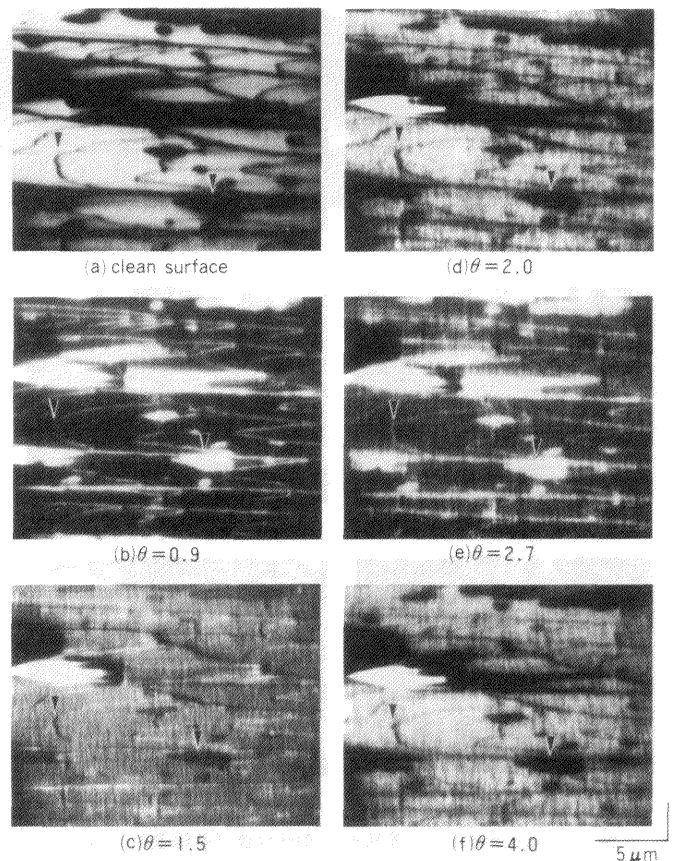


図6 MBE成長中のSi基板表面のREM像（基板温度： 450°C ）
(a)～(f)は各膜厚でのREM像を示す。

エネルギーが最も小さい効果¹⁰⁾によるものと考えられる。すなわち、表面エネルギーを極小にするように成長が進行していることがわかる。

このときの 2×1 回折スポットの強度変化を図7(b)に示す。1原子層付近での 1×2 ドメイン領域の増大に対応して強度が減少し、その後強度が回復するが、振動現象

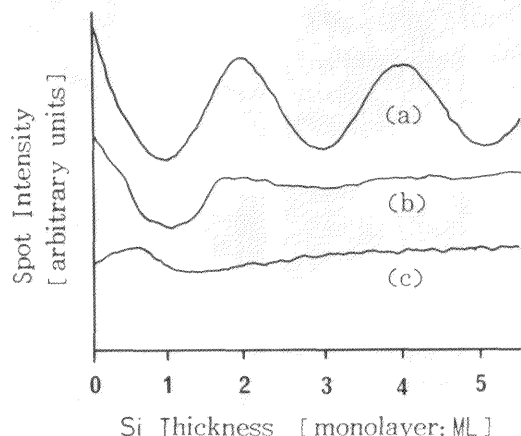


図7 MBE成長中の 2×1 回折スポットの強度変化
(a)基板温度 450°C , (b)基板温度： 750°C , (c)基板温度： 900°C

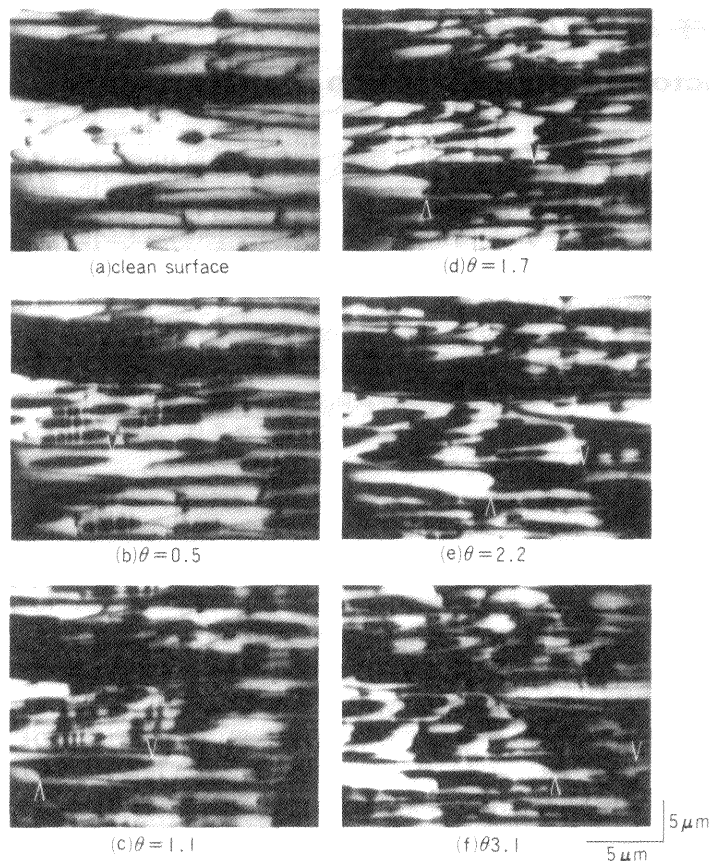


図8 MBE成長中のSi基板表面のREM像（基板温度：750 °C）

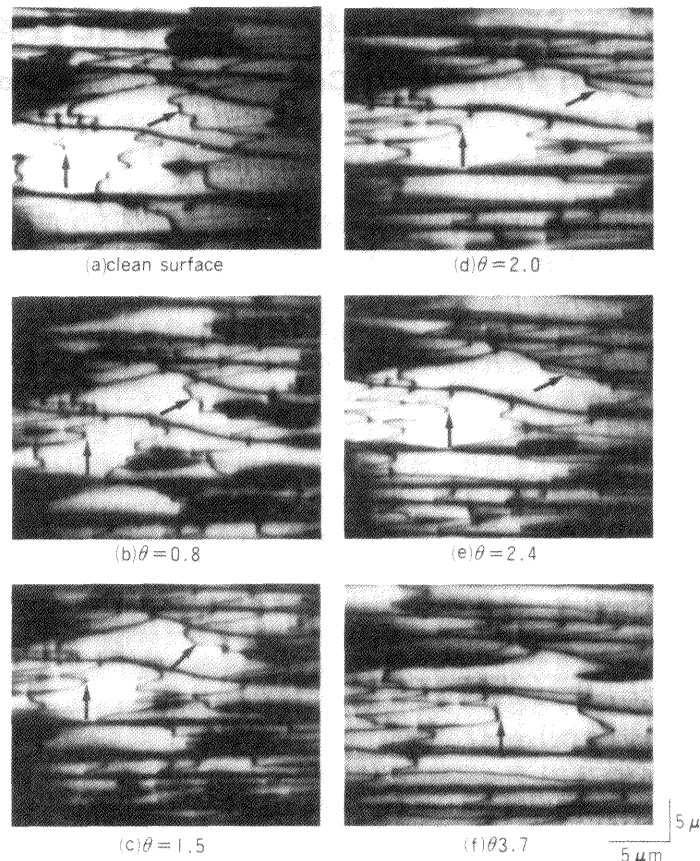


図9 MBE成長中のSi基板表面のREM像（基板温度：900 °C）

はほとんど観察されなかった。これは、成長がステップ成長によって支配されているため、 2×1 と 1×2 ドメイン領域の面積比がほぼ一定であることを示している。

基板温度900 °CでSiを成長させた場合の、トポグラフィ変化を図9に示す。成長中に 1×2 ドメイン領域の増大がほとんど見られず、矢印で示す幅の狭い 1×2 ドメインが右に移動することが観察された。この現象は、図8に示した単原子ステップ成長に図5に示したアニールの効果が付加されたためと考えられる。ごく最近、この現象が、試料を加熱するために使用する試料電流の効果によって引き起こされることが明らかになった。¹¹⁾このとき、RHEED強度の振動は観察されなかった。[図7 (c)]。

5. おわりに

MBE成長表面の原子層ステップなどの変化を直接観察することにより、RHEED強度振動と成長機構の関係を明らかにすることができた。これらは、表面や結晶成長を研究する上で、表面を直接見ることができる表面電子顕微鏡法¹²⁾の有用性を示した例と考えられる。

μ -RHEEDは、透過電子顕微鏡などに比較して、面積分解能の点で劣っている。しかし、試料まわりの空間が大きいため、他の表面分析法、例えばオージェ電子分光法や走査トンネル顕微鏡法などと容易に組み合わせられ、現象を多方面から研究できる利点を持つ。さらに、本格的な薄膜形成機構や表面反応機構を装備することができ、試料室を

ミニ実験室として表面反応現象をミクロにその場で研究することが可能である。

以上のような展開も含め、マイクロプローブRHEEDの今後の発展が望まれる。

参考文献

- 1) 坂本統徳：応用物理 57 (1988) 30.
- 2) J. Zhang, J. H. Neave, P. J. Dobson and B. A. Joyce: Appl. Phys. A42 (1987) 317.
- 3) M. Ichikawa and T. Doi: Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 1141.
- 4) 市川昌和, 土井隆久：応用物理 57 (1988) 51.
- 5) M. Ichikawa, Materials Sci. Reports 4 (1989) 147.
- 6) C. S. Lent and P. I. Cohen: Surf. Sci. 139 (1984) 121.
- 7) R. Kaplan: Surf. Sci. 93 (1980) 145.
- 8) T. Sakamoto and G. Hashiguchi: Japan. J. Appl. Phys. 25 (1986) L78.
- 9) H. Kroemer, K. J. Polascho and S. C. Wright: Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 763.
- 10) D. J. Chadi: Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 1691.
- 11) M. Ichikawa and T. Doi, Proc. Int. Conf. Solid Surfaces (1989, Köln), Vacuum in press.
- 12) 八木克道, 谷城康真, 高柳邦夫：応用物理 55 (1986) 1036.

オージェ電子分析法による化合物半導体の深さ分析

Depth Profiling of Compound Semiconductor by Auger Electron Spectroscopy

矢野 史子* 柿林 博司** 川瀬 進***

(平成2年2月9日受理)

1. はじめに

半導体素子をさらに高速化・高集積化させるために、Siに代わる材料としてGaAs系やInP系の化合物半導体が注目されている。これらの素子は、分子線エピタキシ法などによって成長させた「超構造」と呼ばれる数ナノメートルの極薄膜の多層構造から形成されているものが多い。そのため、素子の電気的特性は膜質や界面での組成変化の急峻（しゅん）性によって大きく影響を受ける場合が多い。

界面の急峻性を評価するために、現在幾つかの分析法が用いられている。その中でAES（Auger Electron Spectroscopy：オージェ電子分析法）による深さ方向の組成分析は、重要な手段の一つとして広く用いられている。これらの超構造の分析に際しては、界面の急峻性を原子層オーダーで評価する必要があり、AESでも、深さ分析精度を原子レベルに向上させる必要がある。今回、イオンスパッタを用いた方法と斜め研磨を用いた方法で、深さ精度の向上を含む種々の問題について検討を行ったので、ここに報告する。

2. イオンスパッタを用いた深さ分析

通常AESでは、深さ分析を行うためにオージェスペクトルの測定とイオンスパッタを交互に行う¹⁾。ヘテロ接合高速素子の深さ分析例を図1に示す。オーミック電極の下にヘテロ接合部があるが、同図からは電極成分のW、Au、Ni、GeがGaAs中に拡散しているように見える。しかし、分析法そのものの深さ精度が不十分なために、本来急峻な界面が広がって見えるのか、実際に拡散しているのかは判然としない。この場合、深さ精度はオージェ電子の平均自由行程とイオンスパッタにより損傷（ノックオンやミキシング、

表面の凹凸など）が生じた厚さによって決まる^{2,3)}。前者は1~2nmであるのに対し、後者は数ナノメートルから数十ナノメートルになる。そこで、深さ精度を上げるためにはイオンスパッタによる試料表面の損傷を抑えることが必要であり、ここではまず、イオンスパッタ条件の最適化について検討を行った。

2.1 実験方法

イオンスパッタ条件による深さ精度の変化を定量的に評価するために、あらかじめTEM（透過電子顕微鏡）により急峻であることを確認した界面について深さ分析し、得られた測定界面幅と断面TEM像とを比較して議論する。ここで測定界面幅とは、測定した深さプロファイルの界面での組成変化の10%と90%の幅で定義され、(1)実際の界面幅、(2)オージェ電子の平均自由行程による深さ精度の広がり、(3)イオンスパッタ損傷による深さ精度の広がり、が加わったものと考えられる。(1)と(2)は同一試料を用いるかぎり一定なので、イオンスパッタ条件による深さ精度の変化は、測定界面幅の変化から評価できる。

今回の実験では、断面TEM像により界面幅が1nm以下であることを確かめたGaAs/AlGaAs界面を種々のイオンスパッタ条件(イオン種：Xe, Ar, Ne, イオンビームの加速電圧：0.25~5 kv, 入射角度(イオンビームと試料法線のなす角度)：30~70度)で深さ分析を行い、その深さ精度に与える影響について調べた。

2.2 結果と検討

GaAs/AlGaAs界面の測定界面幅のイオンスパッタ条件依存性の実験結果をまとめて図2に示す。この結果から、測定界面幅を小さくするために、イオンスパッタは軽い希ガスイオンを低加速で用いるほど良いことがわかる。また、測定界面幅は加速電圧の $\frac{1}{2}$ 乗に比例している。イオンの入射角度依存性については、別の実験から、30度から70度に入射角度を浅くすることで、測定界面幅は30%程度減少することがわかった。

今回の実験では、0.25 keVのNeイオンを用いたときに深さ精度が最も良くなっている。この条件で測定した深さプロファイルを図3に示す。測定界面幅は約2 nmで、オージェ電子の平均自由行程とイオンスパッタにより損傷が生じた深さがほぼ同程度になっている。したがって、さらに深さ精度を向上させるためには、イオンスパッタ条件のほか、次のような検討が必要である。

(1) 平均自由行程の影響を抑える。例えば、角度分解型の分析器を用い、脱出深さが小さくなるように斜め方向からオージェ電子を測定する。

(2) 平均自由行程の影響を取り除く。例えば、測定した深さプロファイルから平均自由行程による広がり分を元に

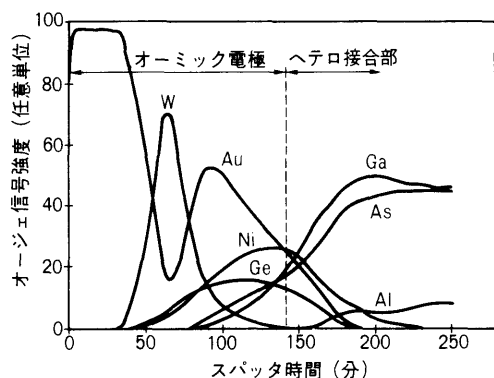


図1 ヘテロ接合高速素子の深さ分析例

* 株式会社 日立製作所 中央研究所 第4部

** 株式会社 日立製作所 中央研究所 第4部、工博

*** 株式会社 日立総合計画研究所

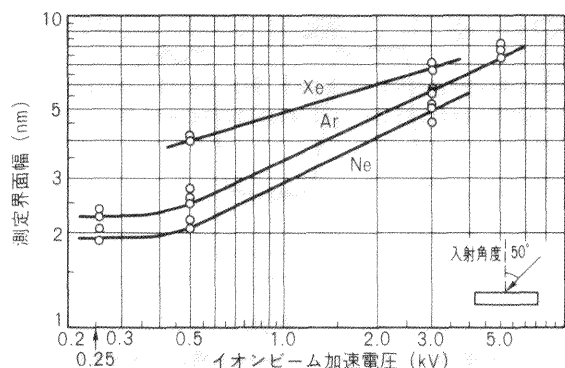


図2 測定界面幅のイオンスパッタ条件依存性

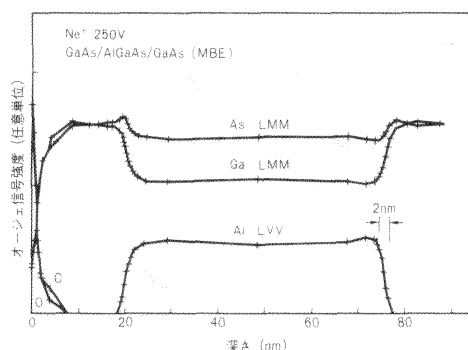


図3 0.25 kV Neイオンスパッタによる深さ分析

戻す補正を行う。

3. 斜め研磨を用いた深さ分析

前章で示したように、イオンスパッタを用いた方法ではスパッタ条件を選べど、深さ精度は比較的良好な結果が得られる。しかし、低加速イオンではスパッタ速度が遅いため、深さ方向の分析を行うのに時間がかかるという欠点がある。そこで次に、表面から数マイクロメートルに及ぶ超構造を短時間で測定するために行った、斜め研磨法による深さ分析法について述べる⁴⁾。

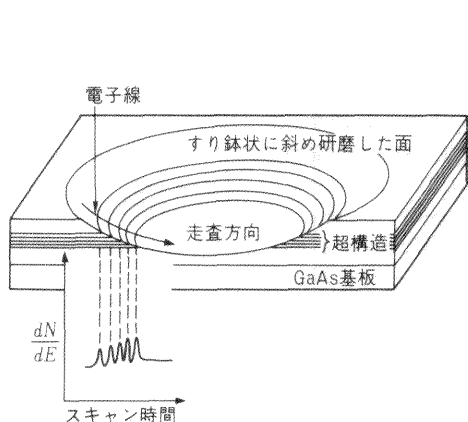


図4 斜め研磨試料を用いた深さ分析

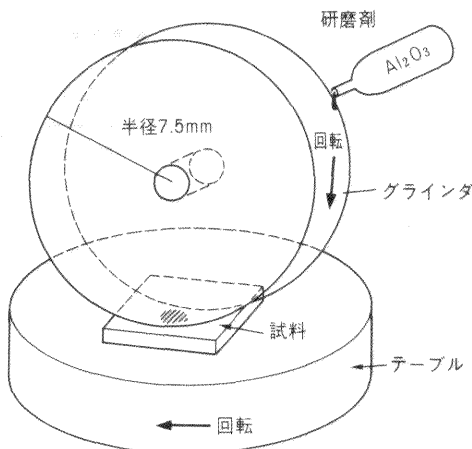


図5 ディンプルグラインダによる研磨

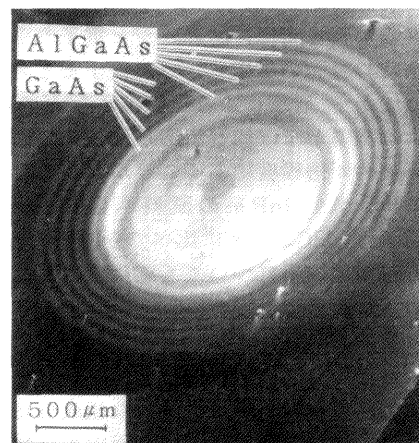


図6 斜め研磨試料のSEM像

3.1 実験方法

測定方法を図4に示す。斜め研磨によって超構造を拡大して表面に露出させた試料の上を、細く絞った電子線を走査させて線分析を行う。スキャン時間に対して注目元素のオージェ電子強度をプロットすれば、これは深さに対する元素プロファイルになる。

数ナノメートル程度の極薄膜を分析するためには、構造を壊さないように斜め研磨を注意深く行わなければならない。ここでは、Gattan社製ディンプルグラインダを使って試料を作製した。図5に示すように、回転するテーブル上に試料を固定し、バフを張ったグラインダで研磨する。研磨剤には約50 nm径の Al_2O_3 粉を用いた。

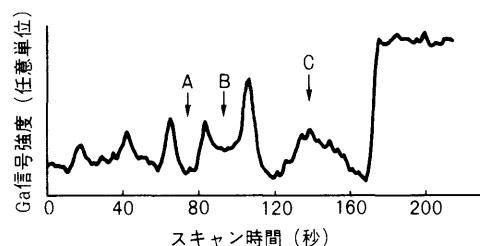
試料は研磨後、 μ -AES装置(電界放射型電子銃を搭載した試作機)内で、表面を軽くイオンスパッタでクリーニングしたのち分析を行った。GaAs/AlGaAs系の試料についてはGaのオージェ信号を、InGaAsInP系の試料についてはIn, As, Pの信号を測定した。

3.2 結果と検討

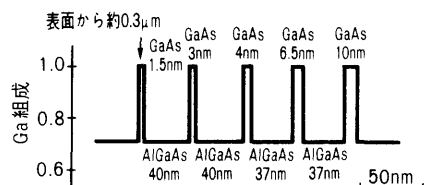
研磨後の試料表面のSEM像を図6に示す。この試料は表面から $0.3\mu\text{m}$ の深さにGaAs (50nm)とAlGaAs (50nm)が7周期積層されており、この超構造は斜め研磨によって約100倍(研磨角度: 0.6°)に拡大されて同心円状に観察されている。

分析例を図7, 8に示す。図7(a)では、わずか1.5 nmのGaAs層が、表面から約 $0.3\mu\text{m}$ の深い位置にあるにもかかわらず検出されている。比較のためにCAT法⁵⁾で求めた組成分布を図7(b)に示す。図8(a)では、図8(b)に点線で示した設計値に対して、A, B, Cで示したAlGaAs層で組成が揺らいでいることが確認できる。

これらの分析例より、この方法は機械研磨と線分析という単純な手法を用いるだけで、超構造の大まかな構造や組成の確認に十分使用できることがわかる。本方法によると研磨面が球面になるため、横軸のスキャン時間と深さが非線形になる。しかし、数百ナノメートルの領域を数百秒で測定でき、ナノメートルオーダの極薄膜も検出可能であるため、化合物半導体の超構造を短時間で測定する方法として有効である。

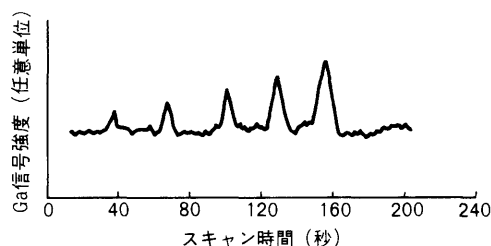


(a)

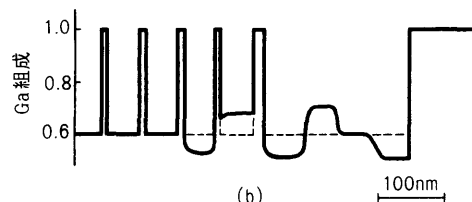


(b)

図7 GaAs/AlGaAs超構造の深さ分析 (1)(a) 斜め研磨法による分析結果 (b) CAT法により求めた組成分布



(a)



(b)

図8 GaAs/AlGaAs超構造の深さ分析 (2)(a) 斜め研磨法による分析結果 (b) CAT法により求めた組成分布 (点線は設計値)

この方法での深さ分解能を明確にするために、50 nm厚さで積層したGaAs/AlGaAs多層膜を測定した結果を図9に示す。測定されたプロファイルの界面の広がりより、深さ分解能は約8 nmと求められる。深さ分解能はイオンスパッタの場合と同様に、オージェ電子の平均自由行程と斜め研磨時の表面の損傷によって決まると考えられる。8 nmという値から、研磨による損傷は5 keVのArイオンスパッタによる損傷とほぼ同等であり、0.25 keVのNeイオンによる損傷の約4倍程度であることがわかる。

InGaAs/InP系の試料へ応用した例を図10に示す。GaAs/AlGaAs系に比べて分解能は若干落ちるものの、本方法が他の系についても応用できることがわかる。

4. おわりに

最近の化合物半導体素子では、選択的に不純物を打ち込むなどして超構造の微細なパターンを形成することがある。このような試料の三次元的な組成分布を精度よく分析するには、深さ方向だけでなく面内の分解能も厳しく要求される。

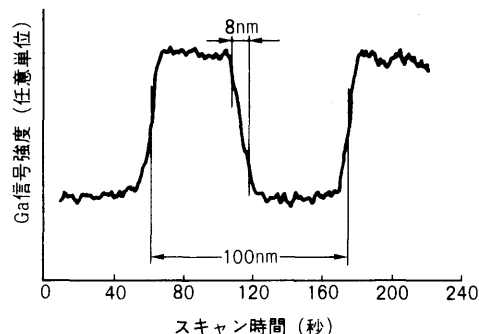


図9 斜め研磨法によるGaAs/AlGaAs超構造の深さ分析

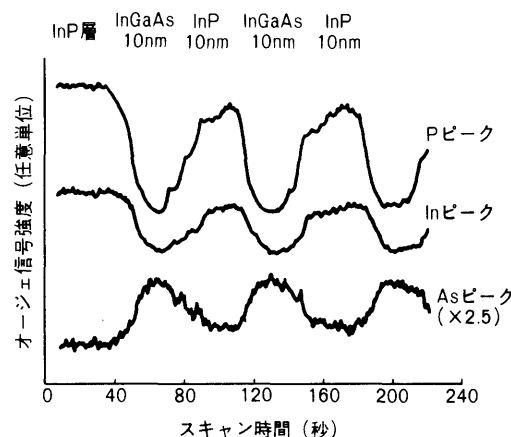


図10 斜め研磨法によるInGaAsP系超構造の深さ分析

AESは電子線をプローブとしているために測定領域を数十ナノメートルにまで絞ることができ、かつ非破壊法であるため、他の分析法と比べて微小部分分析法として優れた性質を持っている。しかし、最近の微細な構造を持つ電子デバイスに対応するためには、損傷を与えずに表面を一層ずつ削るソフトなイオンスパッタ技術や、少ない損傷で深い位置にある超構造を拡大、露出させる斜め研磨技術、さらにはナノメートルオーダに絞れ、かつ高感度で測定できる高輝度電子銃の使用についても今後検討する必要がある。

参考文献

- 1) C. M. Garner, C. Y. Su, Y. D. Shen, C. S. Lee, G. L. Pearson, W. E. Spicer, D. D. Edwall, D. Miller and J. S. Harris, Jr. : J. Appl. Phys. 50 (1979) 3383.
- 2) F. Matsunaga, H. Kakibayashi, T. Mishima and S. Kawase : Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) 149.
- 3) S. Hofmann : Surf. Interface Anal. 2 (1980) 148.
- 4) F. Matsunaga, H. Kakibayashi and F. Nagata : Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L465.
- 5) 柿林博司, 永田文男 : 日本結晶学会誌31 (1989) 136.

黒鉛炉原子吸光法によるSiウェーハ酸化膜中の微量元素の定量

Determination of Trace Elements in Silicon Dioxide Layer by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

小嶋 寿夫*

(平成2年2月9日受理)

1. はじめに

DRAMに代表されるMOSメモリは、4 Mビットから16 Mビットへと移行しつつある。このような半導体デバイスの高集積化を進める上で重要な技術課題の一つに、原子、分子状汚染(ケミカルコンタミネーション)制御があり¹⁾、評価技術として高感度定量法の確率が急務となっている。

これまでSi半導体の欠陥観測や不純物分析では、電子顕微鏡および二次イオン質量分析法など、局所分析の可能な物理計測法が多用されていた。しかし、プロセス汚染を定量的に把握するには、標準試料調整の問題があり、必ずしも十分ではなかった。

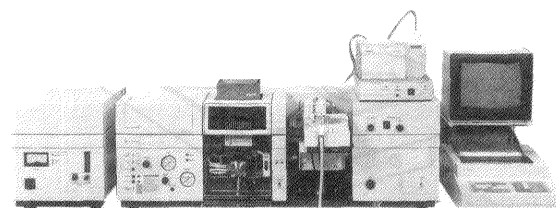
これに対して、黒鉛炉原子吸光法(以下、GFAASと略す。)は、多くの元素を高感度で定量することができ、かつ分析精度も良好なことから、GFAASを用いたSi半導体プロセスの汚染評価に関する報告^{2)~5)}が近年増えている。代表的な例では、Si表面に生成した酸化膜の両面をフッ素蒸気で気相分解したのち、NaやFeなどの超微量元素を定量する方法がある²⁾。しかし、ホトレジスト塗布、プラズマアッシュ処理、搬送など、Si半導体製造プロセスでの汚染は、Siウェーハの片面に発生することが多く、このケミカルコンタミネーションを正確に把握するには、それぞれの面を個別に定量することが望ましい。

このような状況から、著者はSiウェーハの片面を直接酸分解法で処理したのち処理液を回収し、GFAASで元素の定量を行なうことを検討した。この結果、簡便な方法でプロセス汚染評価ができることがわかったので報告する。なお、本報告は、第26回応用スペクトロメトリで延べた内容⁶⁾の一部である。

2. 実験

2.1 分析装置および分析条件

分析装置：日立Z8000形、偏光ゼーマン原子吸光光度計



Z-8000形 日立偏光ゼーマン原子吸光光度計

(光温度計、オートサンプラー装備)

分析条件を表1に示す。

2.2 分析方法

Siウェーハ片面サンプリング治具および装置の構成を、図1に示す。図示した治具の寸法は4インチウェーハ用で、Siウェーハの応じて大きさを変更する。

サンプリング法の流れ図を図2に、試料(酸化膜など)の処理液を表2に示す。まず、Siウェーハをテフロン製治具に挟み、処理液を滴下して収納ケースに入れる。これを加振機にセットして約5分間振動させる。これは、汚染元素の溶解を完結させるためで、実質的な酸化膜は表2に示した処理時間で溶解する。なお、処理液の流動を手動で行なってもよい。この試料溶液を分取器で回収し、GFAASで元素を定量する。同一試料の別の面をサンプリングする場合は、治具を裏返して、新たな処理液を滴下し、前と同様の操作を行なう。

Si₃H₄膜の分析では、処理時間短縮のため、図1中の収納ケースを直接加熱した。

実験に使用した試薬は、E. MERCK社製、および多摩化学工業製の高純度酸である。

表1 分析条件

元素	波長 (nm)	スリット (nm)	キャリヤ	インター ラップ	試料 (μl)	チューブ*	原子化条件						光温度 制御
							乾燥 (℃)	(s)	灰化 (℃)	(s)	原子力 (℃)	(s)	
Al	309.3	1.3	200	—	20	G	80/120	30	700	30	3,000	10	ON
Ca	422.7	1.3	200	30	20	G	80/120	30	600	30	2,700	10	OFF
Cr	359.3	1.3	200	30	20	G	80/120	30	700	30	2,900	10	ON
Cu	324.8	1.3	200	30	20	G	80/120	30	600	30	2,700	10	ON
Fe	248.3	0.2	200	30	20	G	80/120	30	600	30	2,700	10	ON
Mn	279.6	0.4	200	30	10	G	80/120	30	500	30	2,500	10	ON
Ni	232.0	0.2	200	30	20	G	80/120	30	700	30	2,700	10	ON
Zn	213.8	1.3	200	30	20	G	80/120	30	300	30	2,000	10	OFF

注：* チューブ(G=グラファイト、C=炭素)

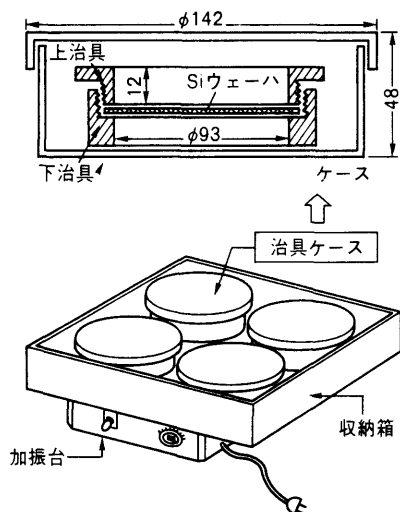


図1 Siウエーハ片面サンプリング装置

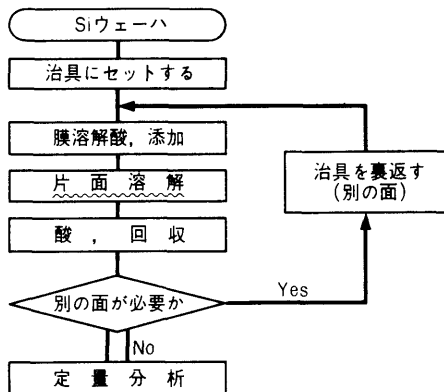


図2 片面サンプリング法の流れ図

3. 実験結果

3.1 新ウェーハ自然酸化膜

購入・未処理新ウェーハの自然酸化膜中不純物について、表面および裏面を調べた結果を図3に示す。不純物量の最も多い元素はAlであり、次はFeである。なお、図示以外の平均的な元素量はCa 1×10^{11} , Cr 1×10^{10} 以下, Cu 2×10^{10} そしてNi 1×10^{11} atoms/cm²以下である。これら不純物の多少はSiウェーハ供給メーカーでの最終洗浄法に依存すると考えられる。本試料はアルカリ洗浄品であるが、別に実験した酸洗浄品のAl量はおよそ $\frac{1}{10}$ であることがわかった。ただし、Feその他の元素量はほとんど変わらなかった。

周知のように、Siウェーハの表面は鏡面加工されており、裏面は比較的粗い状態である。加工工程の違いが不純物濃度の差として現われることを予想したが、顕著な差は認められなかった。

3.2 汚染元素の分布

汚染元素が、酸化膜の表面から深さ方向にどのように分布するかなど、その存在個所を明らかにすることは、除去対策を実施する上で有益な情報となる。本法の直接酸分解法で汚染元素の分布測定が可能か否かについて、前節で示

表2 対象試料と処理液

対象試料	処理液 (v/v%)	液量 (ml)	膜溶解時間, 他 (min)
自然酸化膜(全体)	5%HF+2%HCl	1	1~2
汚染元素分布	1HCl:2%HCl	2	2~3
	HF:5%HF	1	1~2
	2HCl:2%HCl	2	2~3
接触汚染	5%HF+2%HCl	1	2~3
レジスト汚染	5%HF+2%HCl	1	2~3
Si ₃ N ₄ 膜(50nm)	5%HF+2%HCl	1	約8, ケースを加熱

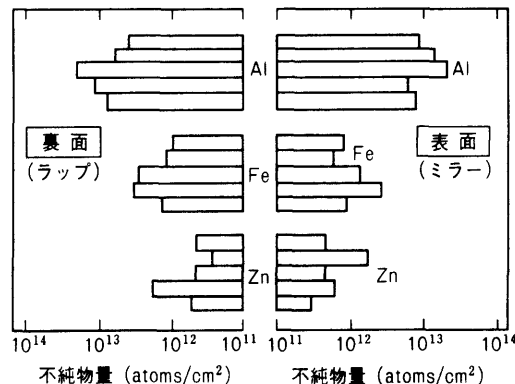


図3 新ウェーハ表面の不純物

した新Siウェーハを用い、HClとHFの2種類の処理液で分別サンプリングを行った。

処理液1(2 v/v% HCl)では、自然酸化膜表面上の汚染成分(元素)のすべてと、膜中から露出している汚染成分の一部が、そして次の処理液(5 v/v% HF)では酸化膜中の不純物が、最後の処理液3(2 %v/v HCl)によって、Si基板上に付着した元素が溶出すると考えられる。

実験結果をまとめて図4に示す。この結果、大気に接する表面層にはAl, Ca, Zn, そして、微量のFeなど、浮遊塵埃(じんあい)に起因すると思われる元素が認められる。自然酸化膜中からは表面層とはほぼ同量のAl, そしてCr, Fe, Niなど重金属元素が検出された。しかし、CaとZnは含まれていない。これらの元素が酸化膜中に取り込まれていないのは、表面層の汚染が洗浄処理後に発生したことを示すものと考えられる。酸化膜を除去したSi基板表面からは、Cuおよび酸化膜中とはほぼ同量のNiが検出されることがわかった。

HF処理で活性化したSiウェーハの極表面には、Cuがイオン吸着すると言われる⁷⁾。そこで、以上の処理を終えたSiウ

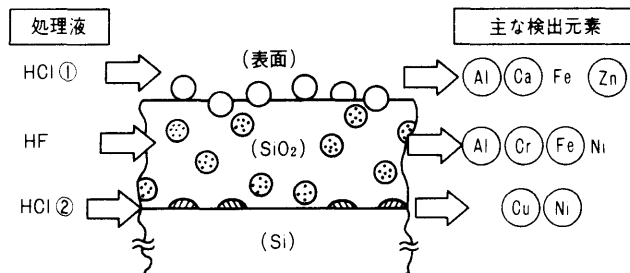


図4 新Siウェーハ上汚染元素の分布

ウェーハをHFとHNO₃の混合酸で0.1 μmずつ2回エッチングして調べたが、CuおよびNiは検出されなかった。処理液2で検出されたCu、Niはすべて新ウェーハの汚染元素と考えられる。

このように、本法では処理液の種類あるいは酸の濃度を任意に変えてサンプリングができるため、エッチングレートを制御することで、厚い熱酸化膜の分布測定が可能である。ただし、通常プロセスでの汚染量は極小であり、特別な試料に限定される。

3.3 接触汚染

Siウェーハは無機、有機を問わず接触したすべての素材から汚染を受けるといっても過言ではなく、その評価ができるか否か、分析法の測定感度の良否にかかっている。

ある種のセラミック材に長時間（約2～3時間）接触したSiウェーハの分析結果を表3に示す。通常のプロセスでこの種のセラミック材に触れることはないが、セラミック材と接触した裏面から、素材構成成分の一部であるCa、W、Znが検出された。なお、W量はICP発光分析法で求めた。

一般にSiプロセスでの接触汚染は搬送時に発生することが多いため、クリーン搬送機構と自動化が提唱されている⁸⁾。本法は、このような場合での金属汚染の評価にも利用できる。

3.4 レジスト汚染

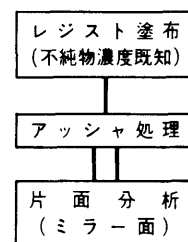
多層配線層間絶縁膜であるポリイミド樹脂、パターン形成材料の各種レジスト類（ポジ、ネガ、電子線など）に含まれる不純物は、ライフタイム低下など、信頼度に影響を及ぼす。

レジストを塗布した後、酸素プラズマアッシャ処理を行ったSiウェーハ表面上の不純物を表4に示す。同表中の左の計算値は、乾式灰化／GFAAS法で得られたレジスト中の不純物量を基に、塗布量と塗布面積から求めた値である。同表で明らかなように、この計算値と分析値とはほぼ一致している。つまり、レジスト中の不純物はその全量がSi上に残ることを示している。

このように、レジスト塗布／アッシャ処理工程での汚染はレジスト中不純物量が影響し、不純物の残留あるいは拡散など、Siプロセス汚染の直接原因になる危険性が高い。レジストを含め、半導体プロセスで高純度材料が要求されるのはこのためであり、純度管理およびプロセス評価にGFAASは有効な手法である。

表4 レジスト中不純物による汚染

レジスト中 不純物量 計算値		アッシャ処理 ウェーハ残量 分析値
(atoms/cm ²)		
Al	4.1E12	4.5E12
Ca	—	2.4E13
Cr	3.4E11	1.8E11
Cu	4.8E11	2.3E11
Fe	6.4E12	2.4E13
Mn	5.0E10	6 E10
Ni	3.0E11	1.2E11
W	—	4.2E10
Zn	2.2E10	8.3E10



3.5 Si₃N₄絶縁膜

Si₃N₄絶縁膜は、近年DRAMのキャパシタ絶縁膜としての重要性が増しており、ピットなどのない低欠陥膜の生成とともに、膜中の不純物制御が必要になってきている。

Si₃N₄膜は、他の試料と異なり、HF/HClの混合酸に難溶性である。処理時間の短縮を図るにはHF濃度を増すのが一般的であるが、HF中の不純物によりバックグラウンドが高くなり、極微量分析には好ましくない。そこで、収納ケースを直接加熱して処理液の温度を上げる方法を用いた。加熱処理時に生じる酸の減量分は純水を加えて定容にした。常温処理に要する時間は約20分であるが、加温法ではおよそ8分に短縮できる。

図5は、減圧CVD法で生成したSi₃N₄膜を分析した結果である。図中、HP洗浄Siは過酸化水素を含む洗浄液で処理したSiウェーハであり、矢印は検出限界以下を意味している。例えば、Crは0.1 ng／4インチウェーハ（片面）以下である。分析値の幅は、3枚の試料について、表裏の各面を分析して得られた変動幅を示している。Fe量は試料（表、裏）によって若干のばらつきが認められるが、その他の元素はばらつきの少ないことがわかった。

4. おわりに

ここでは、Siウェーハを介して半導体プロセスの汚染評価を行う方法の一例として、きわめて簡便で実用的な、直接酸分解／片面サンプリング法について紹介した。この方法では酸中の不純物量（ブランク値）が検出限界に影響を与える。しかし、幾つかの分析例で示したように、重金属元素

表3 Siウェーハの接触汚染(ng/4"ウェーハ)

元 素	未 処 理 ミラー面	セラミックス接触 ラップ面
Al	21	26
Ca	0.5	74
Cr	<0.5	<0.5
Cu	0.5	0.3
Fe	3.8	4.8
Mn	<0.5	<0.5
Ni	25	0.2
Ti	<1	<1
W	5	73
Zn	0.6	44

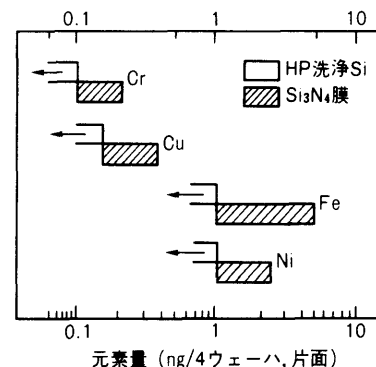
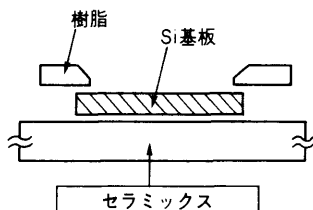


図5 Si₃N₄膜中の不純物

ではおよそ 1×10^{10} atoms/cm² レベルの定量を日常的に行える利点がある。より高度な分析、例えば汚染制御のために、各種プロセスでのケミカルコンタミネーションの吸着、脱離機構などを明らかにするには、現状の検出限界をしのぐ、pgレベルあるいはそれ以下の超微量分析が必要である。そのためには、バックグラウンドの低減化が必須(す)の条件であるが、これを含めたサンプリング法の改善については別の機会に述べる。

参考文献

- 1) 新田, 安済, 杉浦: LSIプロセスのクリーン化技術, 電子情報通信学会技術研究報告, Vol.89, No.8, p.1(1989)
- 2) 松永, 平手: 気相分析/黒鉛炉原子吸光法による半導体薄

膜の超微量分析, 分析化学, 11月号, p.T215(1988)

- 3) 渥美, 大塚, 外: 洗浄液からSiウェーハへの金属汚染の取り込み, 集積回路技術第34回シンポジウム講演論文集, p.37
- 4) 滝沢, 中西, 外: SE洗浄によるSiウェーハ表面の超清浄化, 月刊Semiconductor World, 1989-2, p.46
- 5) 佐野, 角田, 外: シリコンウェーハの評価技術, 電子情報通信学会技術研究報告, SDM87-31
- 6) 小嶋, 小沢: 原子スペクトル法による半導体関連材料の分析・評価, 第25回応用スペクトロメトリー東京討論会要旨集(1990)
- 7) 渡部, 大阪谷, 外: 洗浄技術, 日立評論, Vol.71, No.5, p.39(1989-5)
- 8) 井上, 土肥, 外: スーパークリーンルーム技術, 日立評論, Vol.71 No.5, p.9(1989-5)

Topics

第41回 ピッツバーグ会議 開催さる

去る3月5日から9日にわたってニューヨークのJ.K.Javits Convention Centerで開催された。参加人員は3日目ですでに3万2,000人と昨年の2万6,000人をはるかに上回ったが、発表件数1,389件、展示ブース数約2,500コマで、展示者数も906件と従来よりも漸増している。

発表は口頭とポスターとに分かれ、なかでも液体クロマトグラフィーとガスクロマトグラフィーの発表が多く、これらについては理論、装置、システム、検出器、カラム、分取、LC-MSおよび食品、薬品、ライフサイエンス、環境への応用というように、細分化されたセッションがもたれた。特に、LC-MSの医療診断への応用など、応用分野の飛躍的な展開がみられた。このほか、近年目につく発表としては、キャピラリー電気泳動、近赤外線吸収とその応用、ICP、Glow discharge-MS、CCC(カウンターカレントクロマトグラフィー)、LIMS(ラボラトリーインフォメーションマネジメントシステム)などがあつた。

分析機器の動向としては、例えばGC-FTIR、GC-MS、GC-TGA、LC-MS、

ICP-MSなどといった複合分析計(Hyphenated Instruments)から、LC・LC・LC、LC・MS・MSなど、各分析計の途中にインタフェースをおいたり、分析条件を変えたりしてより多機能化、高性能化を図る多次元分析(Multidimensional Analysis)システムがとられるなど、よりシステム化へあるいは串(くし)刺しにする分析へ方向にある。

今回はシカゴで3月4日から8日間、その次はニューオルリンズ、その次はアトランタと開催場所が決定している。

(高田芳矩記)

第37回応用物理学会 関係連合講演会 開催さる

去る3月28日(水)から3月31日(土)までの4日間の日程で東洋大学朝霞校舎で開催された。

本学会は、カバーする研究領域が広く、ポスターセッションも含めて40のセッションにわたる論文発表があり、論文数は約3400件におよんだ。総参加人員は、10,000人以上と推定され、展示会では、約50社が参加した。

全般的な発表内容は、放射線・プラズマ、計測・制御、光、量子エレクトロニクス、薄膜・表面、ビーム応用、応用物性、超伝導、有機分子、バイオエレクトロニクス、半導体、結晶工学、非晶質など多岐にわたった。

発表件数は、各セッションとも増加傾向にあるが、通常通り半導体、超伝導、ビーム応用および薄膜・表面関連があい変わらず多く、各々200~400件を数えた。

今回は、9月26日(水)より29日(土)の4日間、岩手大学と岩手医科大学の両大学において開催される予定である。

(田村一二三 記)

第28回 分析機器展開催さる

第28回分析機器展が、東京・晴海国際見本市会場で去る3月5日から8日の間盛大に開催された。

本年は、主催元である(財)日本分析機器工業会が設立30周年を迎えて過去最大の規模となり、入場者も3万人に達する大イベントとなった。

日立グループは、“New Frontier Analysis—分析技術は、いま、新領域へ”をメインテーマとして、各社が技術の粋を結集した30余りの新製品とそれを交じえた各種の分析システムのほかに、新技術のパネル・最新の分析ソフトウェアをコーナー別に展示した。また、会期中に併設会場で行われた新技術説明会では10テーマの講演を行い、展示・説明会場ともに連日各分野のユーザーで人だかりとなるほどの盛況であつた。来年からは千葉・幕張メッセに会場が移される。

(薬師神正毅 記)

解 説

HF-2000形日立電界放出形透過電子顕微鏡の開発

Development of HITACHI Model HF-2000 Field Emission Transmission Electron Microscope

砂子沢成人* 佐藤 雄司* 柏倉 豊* 久保 俊郎* 橋本 隆仁*
高橋 忠範* 市橋 幹雄** 村越 久弥** 上野 武夫***

(平成2年2月28日受理)

1. はじめに

最近、新材料・新機能デバイスなどの研究分野で原子や分子の挙動が全体の性質・特性を決定するため、高分解能像観察に加えて微小領域の元素分析機能を持つ電子顕微鏡の開発が待望されている。しかし、従来の熱電子銃を用いた電子顕微鏡では、電子源の輝度が小さいためにプローブ電流が不足して、1nmオーダーの領域の元素分析では困難であった。

電界放出(FE)電子銃は熱電子銃に比べて約1,000倍の輝度をもつため、1nm領域でも十分なSN比の元素分析や微小部電子回折が可能となる。また、電子ビームのエネルギー幅が小さいため、色収差の減少により微細構造の情報を持つ明るい超高分解能像観察も期待できる。ただ、FE電子銃の電子顕微鏡への適用には、電界放出状態を含めた超高真空の維持、加速電圧の高電圧化に伴う微小放電の抑制、ナノスポットに影響する振動や外部誘導の除去など、多くの技術課題の克服が必要である。これら問題を解決して、200 kV FE-TEMを開発したのでその概略と応用例を紹介する。

2. 装置構成

今回開発した200 kV FE-TEM(HF-2000形)の外観を図1に示す。FE電子源に室温動作のW(310)陰極を使用して加速管部、2段のコンデンサレンズ系および対物レンズを含めた5段の結像レンズ系から成り、全高は2.6mである。電子銃・加速管部は脱ガスのため $\sim 300^{\circ}\text{C}$ でベーキング処理できるので、安全な電界放出に必要な超高真空 $\sim 1 \times 10^{-10}$ Torrが達成できる。また、高圧電源はすべてCPU制御されており、加速電圧、電子銃条件を設定すれば、ボタン一つで高圧印加、放出電流などが自動的に調整される。これからの制御は光ファイバによって行われるための電気雑音を除去できる。

図2にFE-TEM照射系の概略断面を示す。セラミックス製の6段加速管は、パーマロイ材の加速電極で実際には三重に磁気シールドされている。また、FE陰極は光源径が小さいので精密な光軸調整が必要であり、加速電圧 V_0 を印加した状態で絶縁棒を介して機械的な光軸調整が可能である。

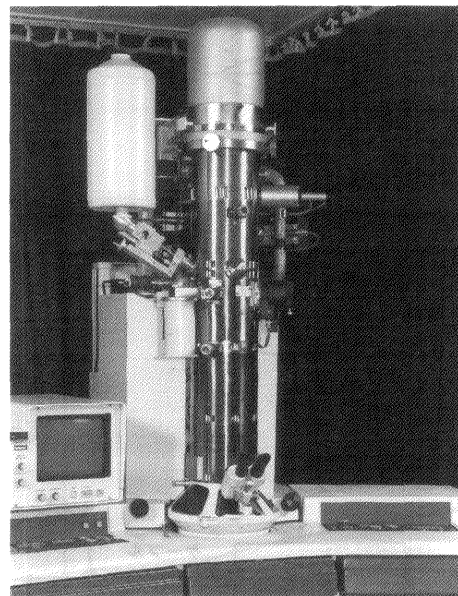


図1 HF-2000形 日立200kV電界放出形透過電子顕微鏡

電界放射電圧 V_1 の印加される第一陽極と対向した第二陽極を導入して、加速管上部に静電レンズを設けた。この静電レンズの制御電圧(V_2)によりFE陰極の V_0 、 V_1 による結像位置の変化を常に最適条件に調整できる。第2コンデンサレンズ C_2 は、nm領域の元素分析に必要なスポット径と、プローブ電流を得るため光学収差が最小となるように設計した。

高電圧発生電源のブロック図を図3に示す。

FE電子源のエネルギー幅が小さい($0.4 \sim 0.6 \text{ eV}$)特性を生かすため、加速電圧 V_0 の安定度は $1.5 \times 10^{-6}/\text{min}$ 以下とし、リップル電圧も50 mV以下に抑えた。FEチップに電界を加え、電子線を引き出すための電圧 V_1 、そして静電レンズのための電圧 V_2 のそれぞれもCPUで制御した。

真空排気系のブロック図を図4に示す。

1×10^{-10} Torr以上の超高真空を得るため電子銃は60 l/sのイオンポンプで主排気するとともに、二つの20 l/sのイオンポンプで2段の差動排気する構成とした。

試料周辺は、400 l/sのターボ分子ポンプで排気するほか、差動排気を行い、試料汚染を防止している。

鏡体断面を図5に示す。

* 株式会社 日立製作所 那珂工場
** 株式会社 日立製作所 中央研究所
*** 日立計測エンジニアリング株式会社 テクノリサーチセンター

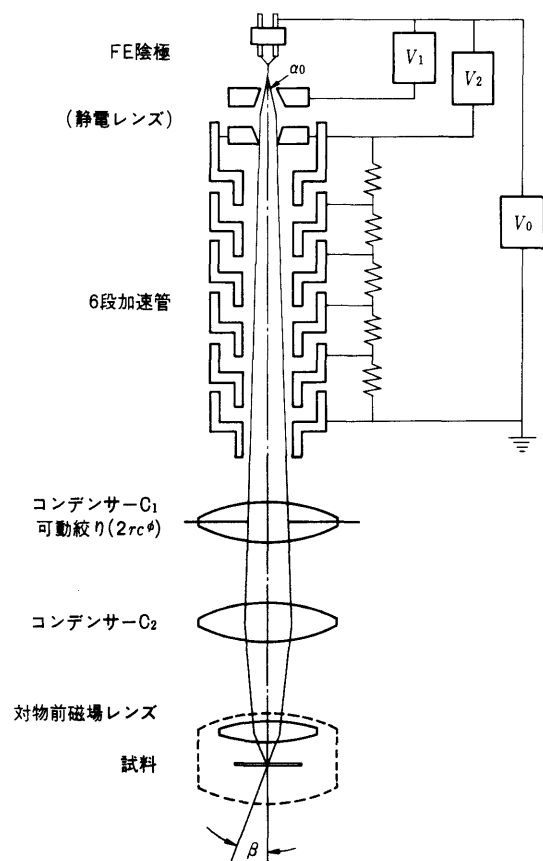


図2 照射レンズ系の概略構成

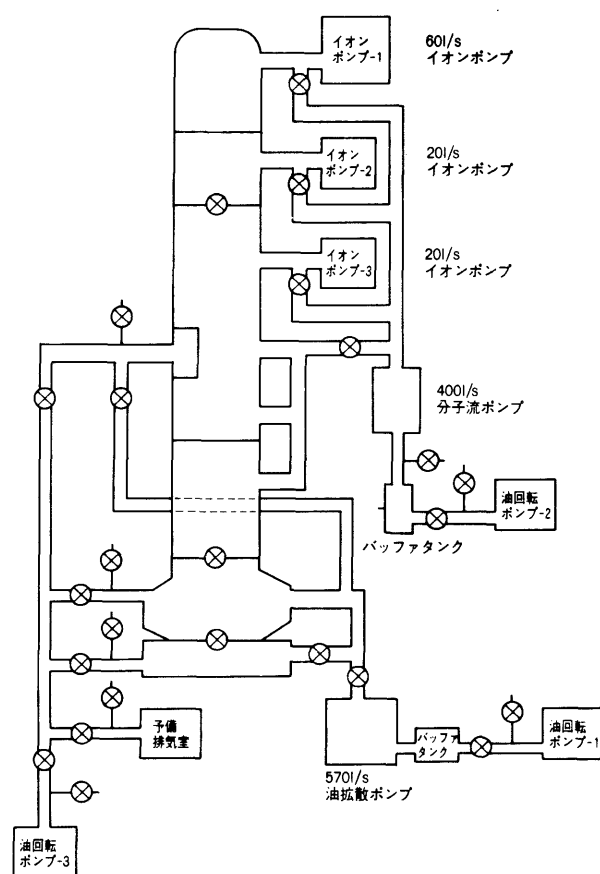


図4 排気系統図

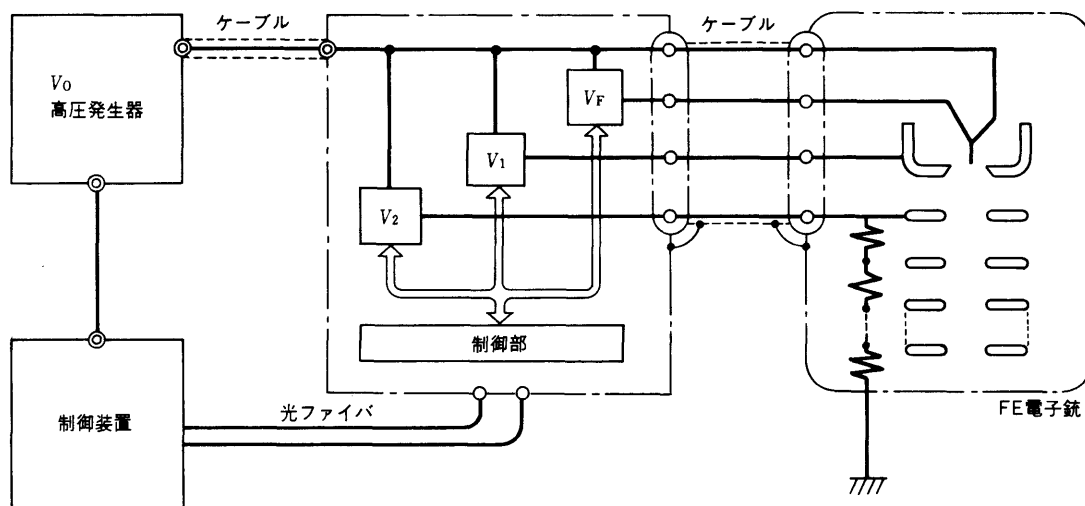


図3 高圧電源系統図

対物レンズは、高分解能電顕像と1nmの微小電子線径が同時に得られるよう新設計した。

結像レンズ系は5段レンズ系とし、像回転なしに×300倍から100万倍までの倍率が得られるよう構成した。

3. 光学特性の測定

試料照射角 β に対するスポット径、プローブ電流の実測結

果を図6に示す。スポット径は、結像レンズ系で100万倍に拡大して測定した。

$\beta=3.3\text{ mrad}$ でスポット径 $d\sim 0.8\text{ nm}$ 、 $IP\sim 2\times 10^{-10}\text{ A}$ となり、輝度 $B\sim 1\times 10^9\text{ A/cm}^2\cdot\text{sr}$ が得られた。

以上の結果から、ナノメートル領域のEDX, EELS分析に十分なスポット径、プローブ電流であることがわかる。

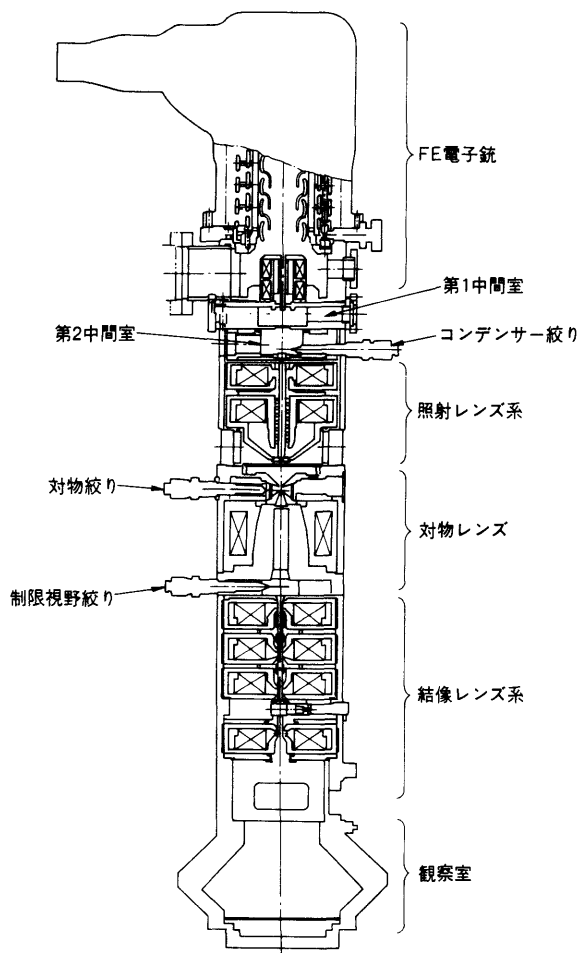


図5 鏡体断面図

次に、高輝度と並ぶFE電子源の特長であるビームエネルギー幅 ΔE を200 kVの動作状態で測定した。放射電流 $I_F = 1 \mu\text{A}$ でエネルギー幅 $\Delta E = 0.35 \text{ eV}$ (FWHM)の小さな値が得られた。これは放出電子のエネルギーのゆらぎと同時に高圧電源の安定度、リップル電圧も含めた値である。図7に放射電流 I_F によるエネルギー幅 ΔE の測定結果を示す。これより、 I_F の増加とともに、よく知られたBoersch効果によって ΔE も増加する傾向を示すのがわかる。しかし、通常の使用条件 $I_F = 30 \sim 50 \mu\text{A}$ では $\Delta E \sim 0.5 \text{ eV}$ であり、この値は熱電子銃を用いた従来電子顕微鏡の $\frac{1}{4}$ 以下である。このため、高分解能像での色収差の減少と同時にEELSのスペクトル分解能が改善できる。

4. 応用例

カーボン膜の電子顕微鏡像とその光回折を図8に示す。光回折による分解能 0.17 nm が得られている。電子線のエネルギー幅が 0.5 eV 程度に小さいことと、電子顕微鏡像観察時の試料照射角が 10^{-5} rad 程度に小さいため、通常の熱電子銃を用いた電子顕微鏡に比べ、高い空間周波数までコントラストの低下が少ないことがわかる。

図9は、粒子径 $\sim 3 \text{ nm}$ のPd/Te微粒子のEDX分析例である。通常の熱電子銃を用いた電子顕微鏡ではS/N比が悪くて検出が極めて困難である(図9(b))。ところが、FE-TEM

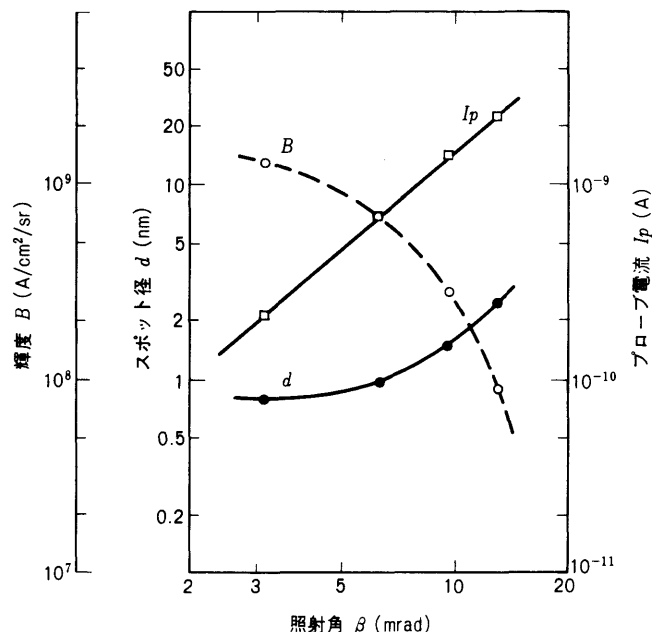


図6 照射系の光学特性

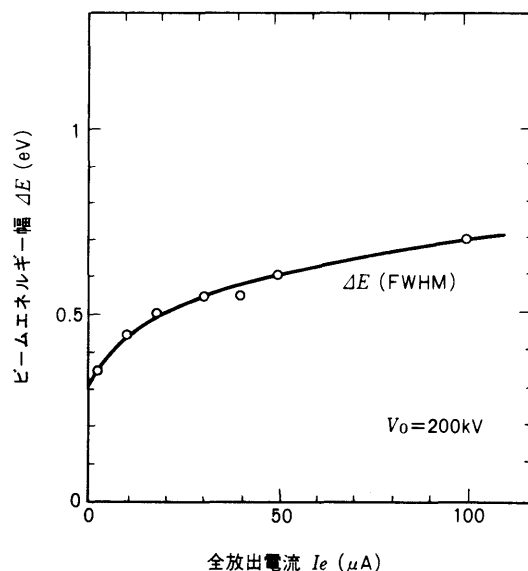
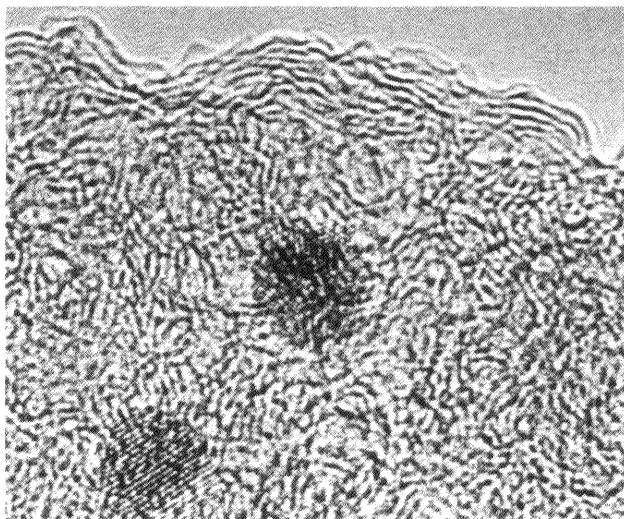


図7 ビームエネルギー幅の測定

を利用すれば図9(a)に示すようにPdおよびTeの元素スペクトルが明りように得られる。なお、測定はスポット径 $\sim 2 \text{ nm}$ 、プローブ電流 $\sim 2.3 \times 10^{-10} \text{ A}$ 、X線の検出立体角は $\sim 0.056 \text{ sr}$ で行った。

同時に、微小部の電子線回折像を示す。輝度が高いため数ナノメートル領域でも試料照射角が 1 mrad 以下の電子線回折像が得られる。すなわち、微小領域の格子像とそれに対応する分解能指数のよい回折像が同時に利用できることがわかる。

元素分析の空間分解能を調べた結果を図10に示す。試料は、GaAlAsとGaAsの層構造を持つ半導体であり、GaAsの



Specimen : Pd/Te particle
Taken with HF-2000 at 200kV
Magnification : $450,000 \times 10$

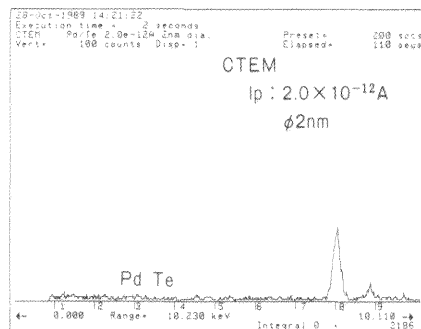
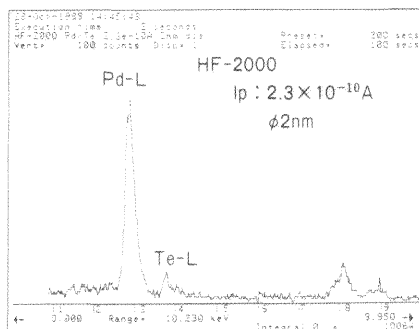


図9 Pd/Te微粒子のEDX分析例

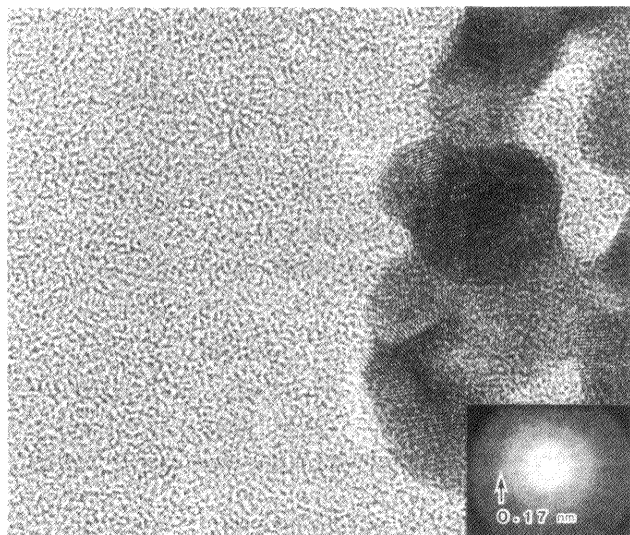


図8 カーボン膜の電子顕微鏡像と
光回折パターン

厚みが1.5 nm, 4 nm, 7 nm, 10 nmと変わっている。それぞれのGaAs層およびGaAlAs部分のX線元素分析結果から、4 nm厚みのGaAs層までは、ALがほとんど検出されて

いないので、このような試料のX線分析の空間分析能が約4 nmであることがわかる。

5. おわりに

200 kV FE-TEM (HF-2000形)の特長と可能性をまとめる。

- (1) 高輝度 $\sim 1 \times 10^9 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{sr}$ の電子ビームが利用できる。
- (2) スポット径 $\sim 1 \text{ nm}$ を用いてPB比の良い元素分析ができる。
- (3) エネルギー幅 ΔE が小さいので、EELSのスペクトル分解能を大幅に向上できる。
- (4) また、 ΔE が小さいために高い空間周波数までコントラストの減衰が少ない。
- (5) 電子ビーム干渉性が高いため、電子ビームホログラフィー法によって電子緑の位相情報を正確に記録できる。この技法を利用すれば、例えば微小領域の磁場観察が可能となる。

このようにHF-2000形FE電子顕微鏡には数多くの特徴があり、新材料・新機能デバイスなどの微小領域分析・超高分解能観察の有力なツールとなる。

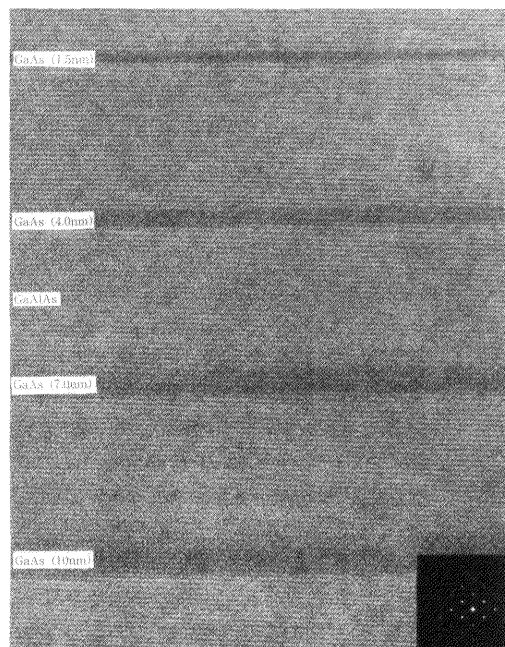


図10(a) 超格子半導体GaAs/GaAlAsのGaAs層の断面の電子顕微鏡像

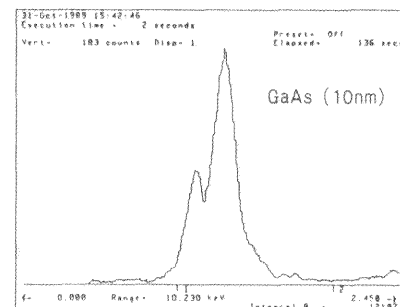
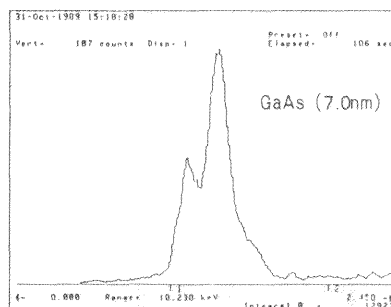
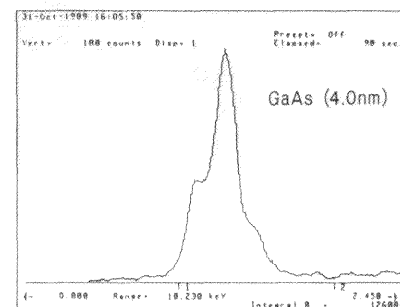
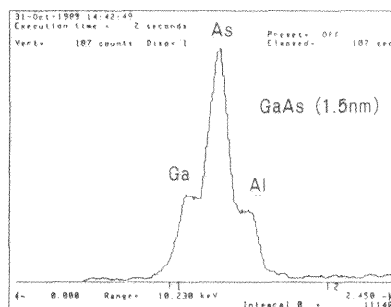
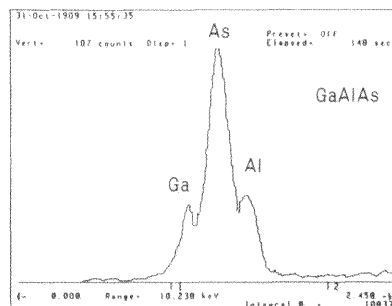


図10(b) (a)の厚さの異った各層に対するEDX分析例

Topics

第25回 応用スペクトロメトリー 東京討論会開催さる

表記の討論会が、3月5日から4日間にわたって東京商船大学で開催された。

本年はSilver Anniversaryにあたることから特別な企画が生まれ、多数の参加者で活況を呈した。これまでスペクトロスコピーの発展を推進してきた権威者による将来展望あるいは地球温暖化、半導体産業、バイオテクノロジーなど最新のテーマで構成された特別討論8件、装置の開発と応用に関する一般討論8件、さらにユーザーとメーカーに横たわる諸問題をテーマとしたパネルディスカッションがあり、455人の参加者が熱心に討論を交わした。特にパネ

ルディスカッションは初めての試みであったが、長時間にわたって意見の交換があり、相互理解が一步前進したとして好評を博した。

日立製作所 中央研究所から半導体の分析評価と電子顕微鏡に関する特別討論2件、日立製作所 那珂工場から発光分析、原子吸光、液体クロマトグラフィー、分光イメージングに関する一般討論5件を発表するとともに、パネルディスカッションでパネラーとして参加した。
(内野興一 記)

Topics

第9回 MS ユーザーズカンファ レンスを開催



さる1月10日、11日の両日にわたって第9回日立MSユーザーズカンファレンスを東京および京都で開催した。東京会場は駒場エミナース、京都会場は京都府会館に、延べ250人を越えるユーザー各位のご参加をいただいた。参加いただいたユーザー各位に、幅広い分野

での話題を提供いただくよう、山本先生(奈良女子大学)、児玉先生(高知医科大学)、上野先生(京都大学)と各方面でご活躍の先生方から、「MSでのフラグメンテーションの基礎知識」、「LC/MSでのジペプチドの同定(代謝異常症に関して)」、「環境科学における農薬の動態分析」など、おのおの専門分野でのMSに関連した興味深い講演をいただいた。また、メーカーからは新製品の紹介(M-1000、M-2000A)、(LC/MSの応用(負イオン)、MSの工業化学への応用などについて報告するとともに、サービス活動についての紹介も行った。ユーザー側からも、LC/MSの応用範囲を広げるご提案[中村先生(三共株式会社)]や、分析感度向上の要望など、貴重なご意見をいただいた。

終日の講演など終了後の懇親会では、のどを潤しながら疲れた頭をほぐし、ユーザー、メーカー一体となって各専門分野の話や、測定ノウハウなどの情報交換など、活発なコミュニケーションが行われ、和気あいあいのうちに終了した。(望月康平 記)

第12回 国際電子顕微鏡学会 (ICEM) 開催のお知らせ

来る8月12日より18日まで米国ワシントン州シアトル市にて第12回国際電子顕微鏡学会が開催されます。前回(1986年、京都市)を大幅に上回る論文発表、機器展示が予想されています。(株)日立製作所では日製産業(株)およびNissei Sangyo America Ltd.と共同で、最新形の電界放出電子源を採用した透過電子顕微鏡(HF-2000)をはじめとする各種TEM/SEMの展示と関連する論文の発表を計画しております。また、8月14日(火)の夕刻にはシアトル市の航空博物館にて恒例の”日立イブニング”を開催の予定です。詳細は追ってご案内させていただきますので、どうぞ気軽にご参加下さいますようお願い申し上げます。(塚田行則 記)

日製産業株式会社

本社 電話 東京(03) 504-7211
筑波支店 電話 土浦(0298) 23-7391
千葉営業所 電話 千葉(0472) 47-4151
北陸営業所 電話 富山(0764) 24-3386
京都営業所 電話 京都(075) 241-1591
岡山営業所 電話 倉敷(0864) 25-1316
沖縄出張所 電話 那覇(0988) 78-1311

札幌支店 電話 札幌(011) 221-7241
北関東営業所 電話 大宮(048) 653-2341
横浜支店 電話 横浜(045) 671-5421
豊田営業所 電話 豊田(0565) 28-5191
大阪支店 電話 大阪(06) 366-2551
広島支店 電話 広島(082) 221-4514

仙台支店 電話 仙台(022) 264-2211
西関東営業所 電話 八王子(0426) 43-0081
新潟営業所 電話 新潟(025) 241-3011
名古屋支店 電話 名古屋(052) 583-5841
四国営業所 電話 高松(0878) 62-3391
九州支店 電話 福岡(092) 721-3501

＜編集後記＞

最近の半導体デバイスの発展はめざましく、益々微細化の一途をたどり、今やクオータミクロンの時代に入っています。したがって、新しい材料やプロセス技術と共に、分析評価技術の開発が急務となっています。今月号は半導体に関する表面分析について、日立製作所の中央研究所で開発された分析手法の報文を紹介します。このようなニーズの中から新しい分析システムが開発されています。

解説では、従来の壁を破り飛躍的な分析能力を期待されているFE-TEMについて紹介しました。

■本ニュースに関するお問い合わせは、下記へ、または、日製産業株式会社の上記各事業所へご連絡ください。

- 日立計測エンジニアリング株式会社
テクノリサーチセンター
〒312 茨城県勝田市市毛882番地
電話 勝田(0292) 73-2111(代)
- 日製産業株式会社
科学機器営業本部 企画開発部
〒105 東京都港区西新橋1-24-14
電話 東京(03) 504-7195(ダイヤルイン)
FAX (03) 504-7756

HITACHI
SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
MAY/JUN. 1990 VOL.33 NO.3

発行 平成2年5月1日(年6回発行)
発行人 塚田勝男
編集人 永谷 隆
発行所 株式会社 日立製作所 計測器事業部
科学機器部
〒100 東京都千代田区丸の内1-5-1新丸ビル
電話 東京(03) 214-3123(直通)
印刷所 日立印刷株式会社