

第5章 微小領域観察

前の章では装置の性能の評価を中心に述べた。本章では、幾つかの試料を作りそれを実際に装置にセットして観察した。試料には金とシリコンからなるメッシュパターンとレーザーを照射した後のシリコンウェハーを用いた。使用したスポットの大きさは、5-1節ではピンホールの大きさが $500\mu\text{m}$ の時のスポットを、5-2節以降では前章で装置の分解能の評価を行った時のスポットを用いて観察した。

5-1 レーザー照射によって傷の付いたシリコンウェハーの観察

5-1-1 試料

ここでは試料としてレーザーを照射することによって表面を剥ぎとられた状態のシリコンウェハーを用い、その表面の状態分布を観察した。レーザーは図5-1に示すように、試料表面とウォルターミラーの光軸に対して 45° の角度から照射した。用いたレーザーはX線源で用いているものとは違うNd-YAGレーザー（Continuum製）を用いた。以下に使用したレーザーの仕様を示す。

表5-1 試料照射用に用いたYAGレーザーの仕様

Energy Power	520 [mJ]
Wavelength	1064 [nm]
Pulse Width	6 [ns]
Repetition Rate	10 [Hz]

このレーザーを直接試料に照射した。照射したパルス数は100発（ $10\text{ Hz} \times 10\text{ 秒}$ ）である。試料面上でのレーザーの照射領域は、図5-2に示す

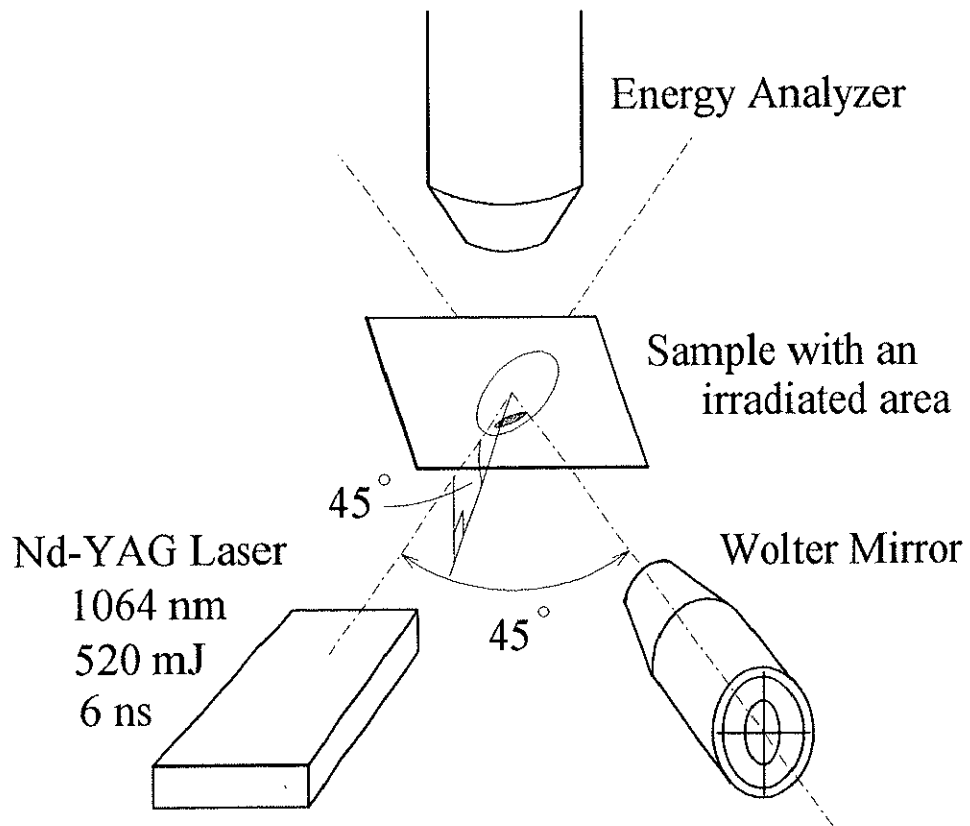


図 5 - 1 レーザー照射時のサンプル周辺の配置図

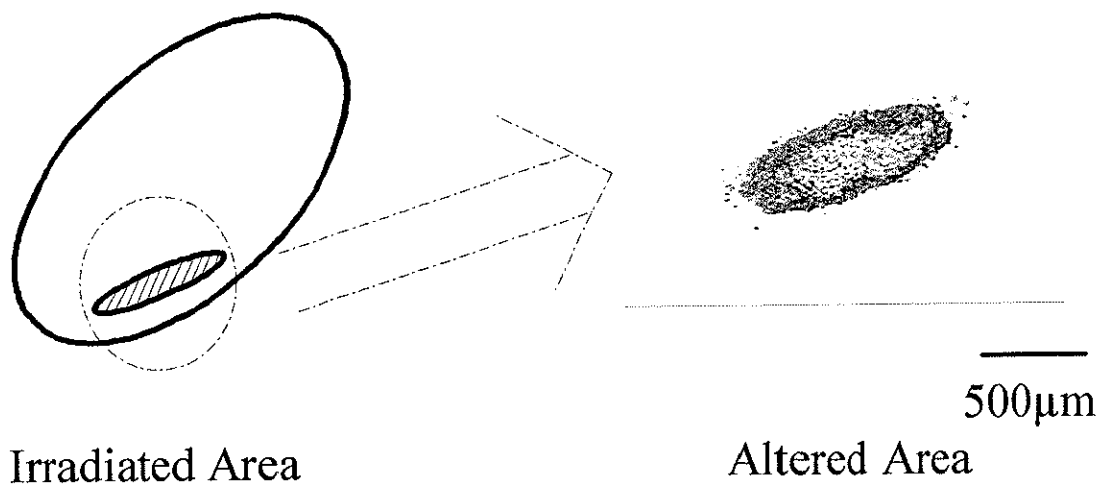


図 5 - 2 試料面上でのレーザーの照射領域の模式図と傷ついた部分の拡大写真

ように長軸が15 mm、短軸が7 mmの楕円状で、その中に表面を剥ぎ取られたような傷ができた。実験はこの照射領域の状態をSi 2p軌道の光電子を測定することで観察した。

5-1-2 照射前後の状態変化

試料にレーザーを照射する前と後とで試料表面の状態にどのような変化が生じたかを観察した。測定条件を以下に示す。

表5-2 レーザー照射前後のSi 2pスペクトルの測定条件

測定モード	エネルギー走査型
パスエネルギー [eV]	50
測定範囲 (結合エネルギー) [eV]	112~92
sweep回数	30
MCP電圧 [kV]	3.0
入射スリットの幅 [mm]	4

観察した場所は傷の付いた部分の輪郭部分で、照射後のスペクトルはレーザーを照射してから8分後に測定を始めた。

この結果を図5-3に示す。(a)が照射前のスペクトルで、(b)が照射後のスペクトルである。これを見ると、照射前はピークの位置が102.4 eVであったのに対して、照射後のスペクトルでは99.6 eVにピークの位置がシフトしている。このことから、照射前はシリコンウェハーの表面が酸化層で覆われていたのに対し、レーザーを照射することによって酸化層が剥がれSi層が表面に表われていることが分かった。

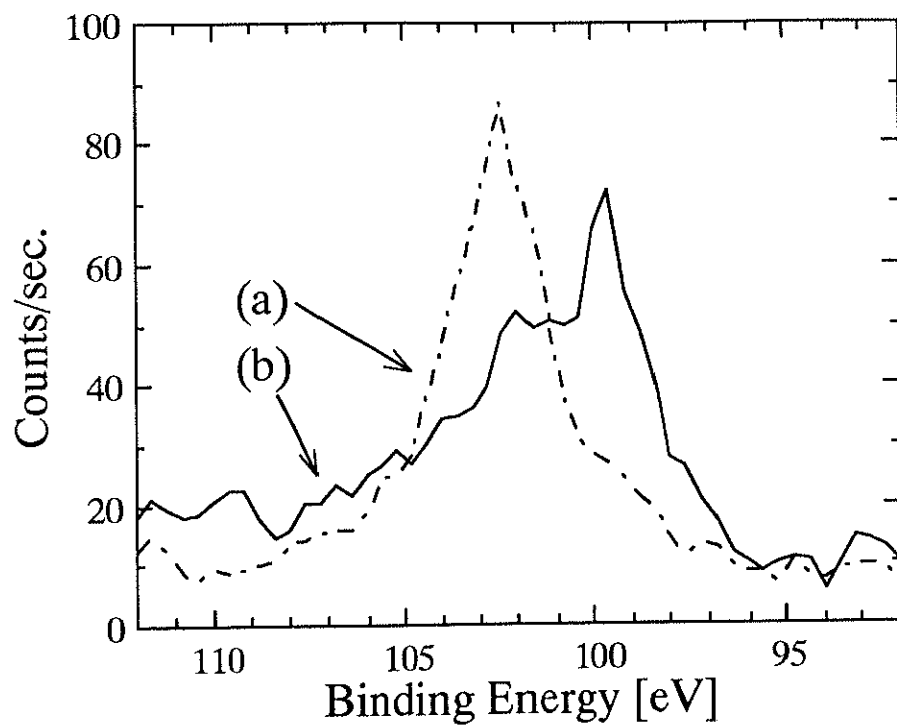


図 5 - 3 レーザー照射前後の Si 2p 光電子スペクトル

- (a) 照射前
- (b) 照射8分後

5-1-3 照射領域の状態分布

5-1-2節の結果から傷の部分は状態が変化しているのが分かった。そこで、この傷の部分の周辺の状態を観察するため、スポットを $200\mu\text{m}$ 間隔で2次元に走査した。観察は試料がレーザーを照射してから8日間たった状態で行った。測定時の条件を以下に示す。

表5-3 試料走査時の測定条件

測定モード	エネルギー固定型
パスエネルギー [eV]	50
測定範囲 (結合エネルギー) [eV]	101 (97~105)
積算時間 [sec]	50
MCP電圧 [kV]	3.0
入射スリットの幅 [mm]	4

SiとSiO₂の2つの状態に注目し、それぞれ98.6 eV~100.2 eV (5ch~9ch)、101.4 eV~103 eV (12ch~16ch)のエネルギー領域の信号の足し合わせた値を元にマッピングした。

その結果を図5-4に示す。色が赤になるほど信号の強度が高く、青いほど強度が低くなる。左側の分布の赤い部分は傷のついた部分に相当し、その大きさは傷の大きさより一回り大きい。また右側では青くなっている。

5-1-4 考察

図5-4の結果から、傷の付いた部分の表面はSiが主で、その周辺はSiO₂が主に分布しているのが分かる。またこのことは、このデータを取る時に得られる各ピクセルのスペクトルからも確認できる。ここで(a)傷の中心部分、(b)傷の輪郭近辺部分、(c)更にその外側の部分でのSi2pの

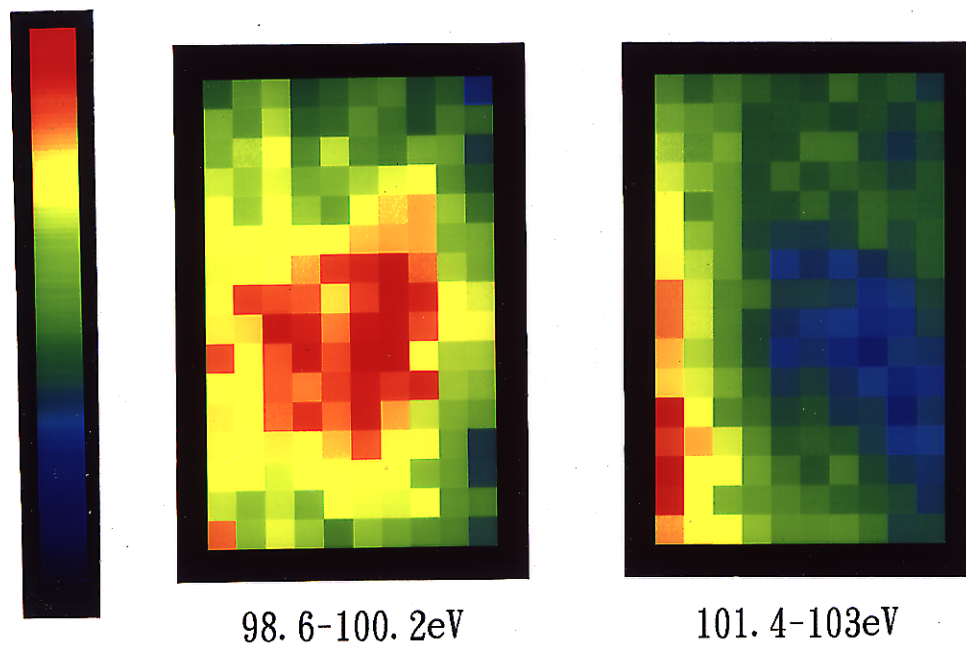


図5-4 シリコンウェハー表面上の
SiとSiO₂の分布

画素サイズ：200×200μm

スペクトルを図5-5に示す。(a)では99 eV近辺にピークがあり、表面がSiになっていることが言える。(c)では102 eV近辺にピークがあり、表面が酸化層で覆われたままであることが言える。そして(b)では酸化層がある程度剥ぎ取られ、Si、酸化層両方の状態が観察された。このように、Si、SiO₂といった電子状態の違いを二次元的に観察することができた。

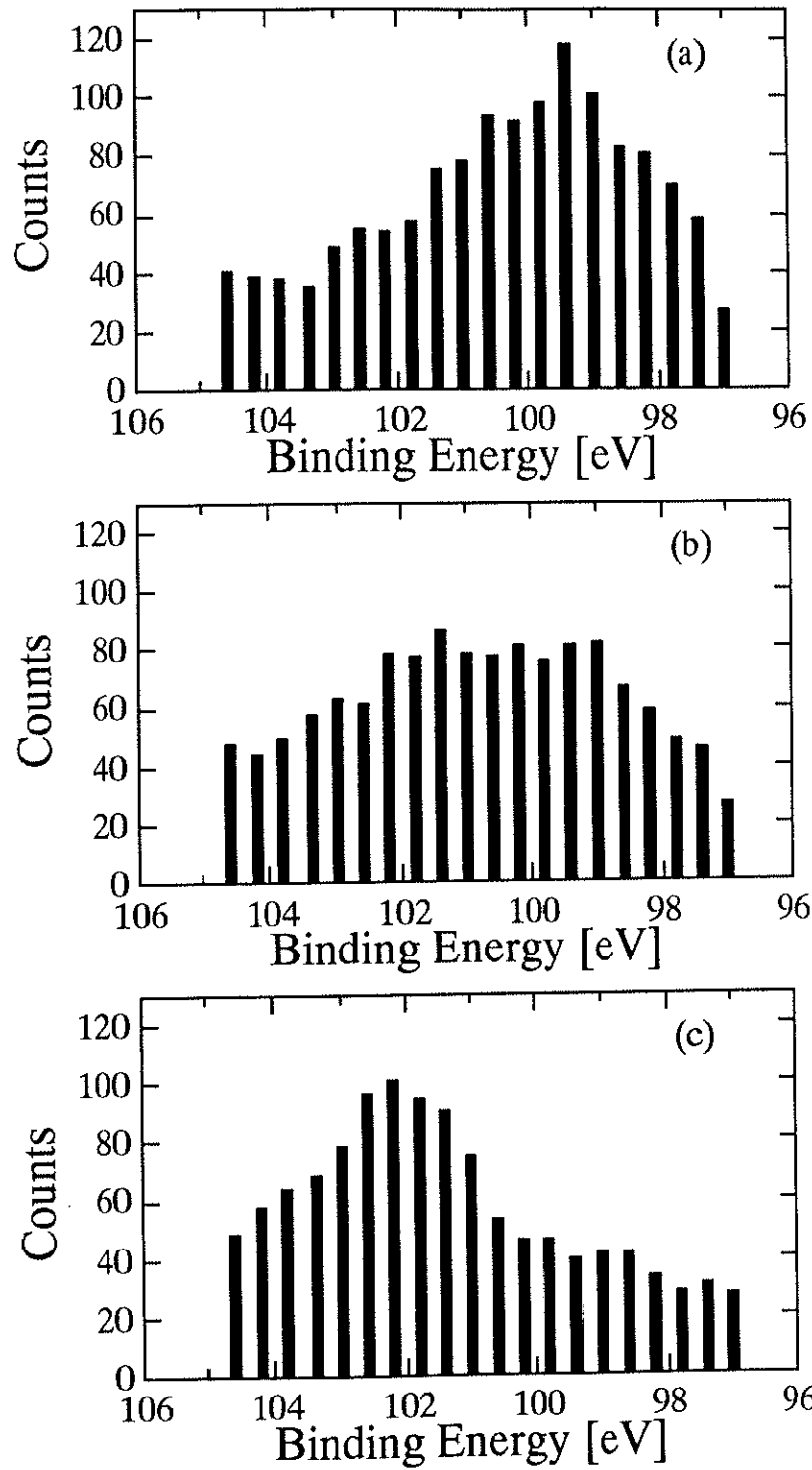


図5-5 照射領域の異なる状態のSi 2pスペクトル

- (a) 傷の中心部分
- (b) 傷の輪郭近辺
- (c) 傷の外側

5-2 メッシュパターンの観察

5-2-1 試料と測定条件

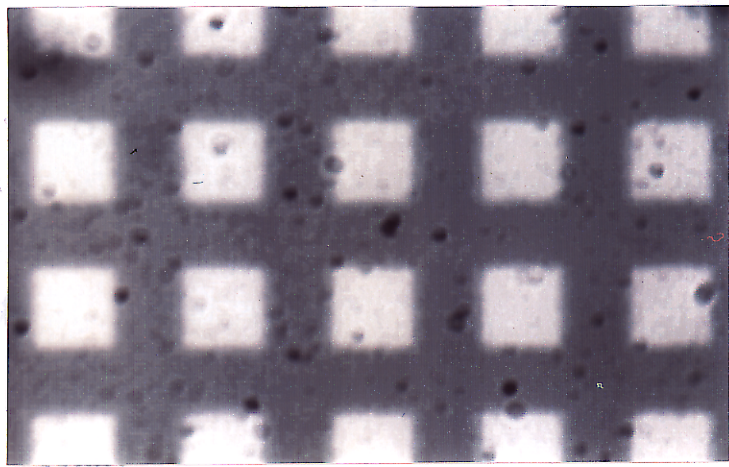
スポットの大きさを $9\mu\text{m}$ に変えて、試料としてメッシュパターンを用いて微小領域の観察を行った。試料はシリコンウェハー上に#500メッシュ（ピッチ： $50.8\mu\text{m}$ 、線幅： $23.0\mu\text{m}$ ）を密着するように置き、その上から金を蒸着した。蒸着方法は4章の時と同じであるが、メッシュとウェハーとの間のまわりこみを極力避けるために、蒸発源とウェハーの間を離れた。蒸着した後のサンプルパターンを図5-6に示す。この試料の金の厚さは約 10nm である。黒い部分がシリコンであり、白い部分は金である。このパターンの横方向と縦方向を一次元方向に $2\mu\text{m}$ 間隔で走査して、メッシュパターンのプロファイルを得た。測定にはAu4f軌道からの光電子を検出し、MCPの各チャンネルで得られたカウント数の20チャンネル分の総和をプロットした。測定時の測定条件を以下に示す。

表5-4 試料走査時の測定条件

測定モード	エネルギー固定型
パスエネルギー [eV]	72
測定範囲（結合エネルギー） [eV]	85 (79.2~90.2)
積算時間 [sec]	40
MCP電圧 [kV]	3.0
入射スリットの幅 [mm]	6

5-2-2 実験結果と考察

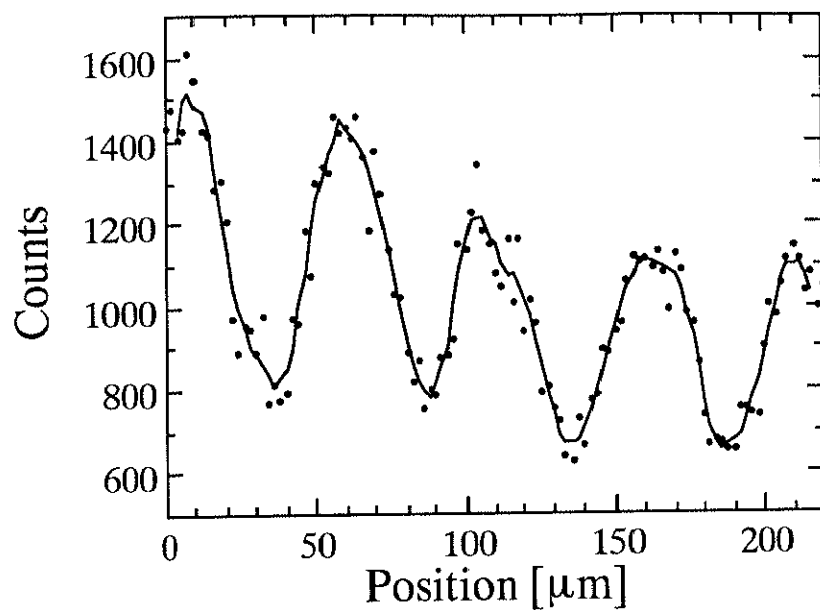
#500メッシュパターンの光電子によってプロットしたプロファイルを図5-7に示す。ここで(A)は横方向のプロファイル、(B)は縦方向のプロファイルである。ラインとスペースの境界部分において、その立ち上がりの



50 μm

図5-6 #500メッシュサンプルパターン

(A) 横方向のプロファイル



(B) 縦方向のプロファイル

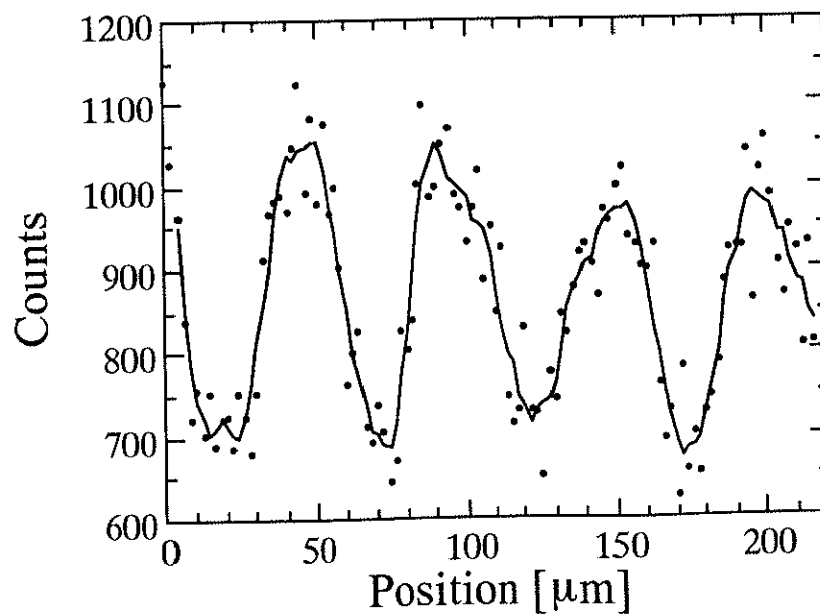


図5-7 #500メッシュパターンのプロファイル

10%–90%の距離をとると、平均で横方向で約12.8 μm 、縦方向で13.3 μm であった。この数値はエッジスキャンの結果とほぼ等しく、このような0–1パターンでない試料においても良い立ち上がりが得られた。

5-3 レーザーを照射したシリコンウェハーの観察

レーザーを物質に照射するという手段は現在の加工技術の一つになっており、焼き鈍しや切断、接合や微細加工などに使われているほか、物質表面を剥ぎ取って剥ぎ取られた物質を別の基板に蒸着して箔膜を作る手段としても用いられている。これらの状態はレーザーの波長、エネルギー密度、照射時間によって決まる。

一方、従来XPSの表面クリーニングはふっ酸処理や真空中での熱によるアニリング等で行っており、この手法はほぼ確立されている。しかし本研究ではX線励起源にレーザーを用いているため、レーザーを照射するクリーニングの方法の可能性を探った。レーザーを照射してクリーニングするという実験は既に1980年にルビーレーザーを用いてシリコンウェハー上に照射強度約 2 J/cm^2 で照射した部分をオージェ電子分光法(AES)や低速電子線回折(LEED)で観察されている[5-1,2]。ここでは、5-1節で行った実験を更に詳しく調べるために、照射強度を下げ傷が付くか付かないかという条件で、照射した部分の状態変化を調べるとともに空間的な状態の変化も観察した。

5-3-1 レーザー照射用光学系

レーザーを試料に照射するため反射鏡を用いてレーザーを試料チャンバーまで持っていく必要がある。そのための光学系を図5-8に示す。光学系は全反射鏡とレンズと絞りからなる。レーザーをそのまま照射すると照射領域が大きくなり微小領域観察が行えないため、レンズを用いて試料面上に集光した。集光スポットの大きさは約 $800 \mu\text{m}$ であった。しかし、それでもエネルギー密度が大きくなるため絞りを入れてレーザー自体の出力も下げて調節した。レーザーの出力は、レンズの手前にカロリメーターを置き測定した。

5-3-2 照射強度の違いによる表面状態の変化

レーザーの照射強度を調節して以下の4種類のエネルギー密度について照射前と照射後の照射領域中央部分のスペクトルを比較した。試料面上でのエネルギー

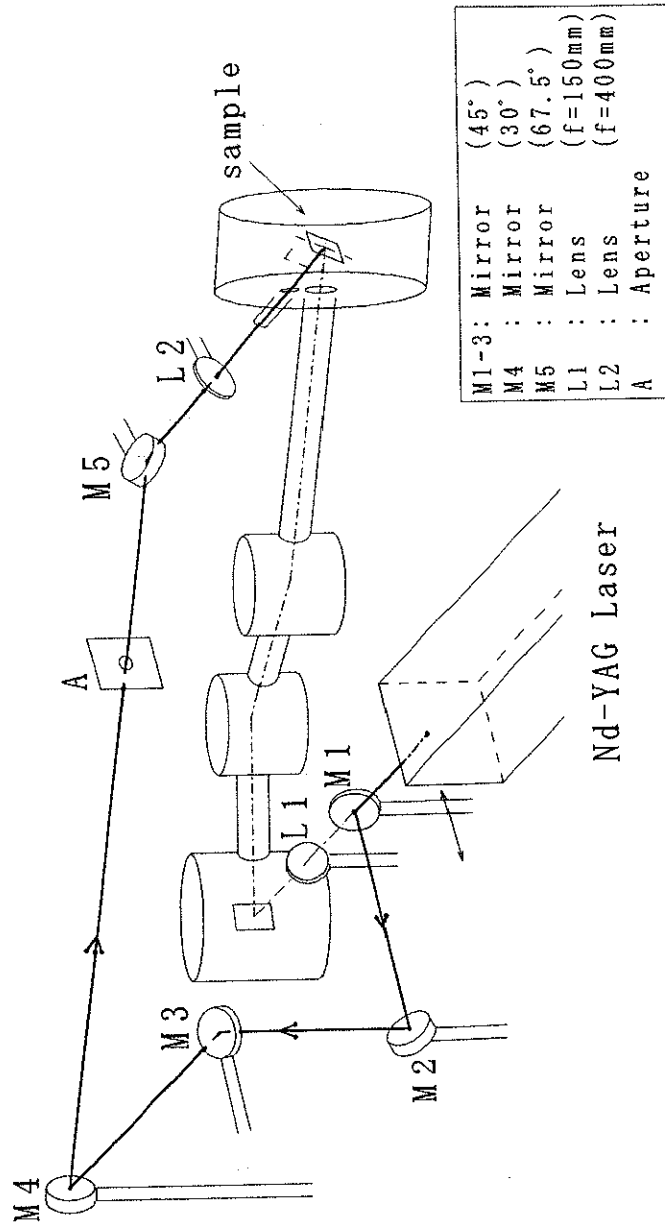


図5-8 レーザー照射用光学系

ギー密度は

- (ア) 3.3 J/cm^2
- (イ) 2.1 J/cm^2
- (ウ) 1.7 J/cm^2
- (エ) 1.2 J/cm^2

の4種類である。

(A) 実験結果

各エネルギー密度における照射領域の中央部分のSi 2p光電子スペクトルをそれぞれ図5-9 (ア)、(イ)、(ウ)、(エ)に示す。図中において、破線は照射前の状態であり実線は照射直後の状態である。その他の測定条件を以下に示す。

表5-5 レーザー照射前後のSi 2pスペクトルの測定条件

測定モード	エネルギー走査型
パスエネルギー [eV]	50
測定範囲 (結合エネルギー) [eV]	115~90
sweep回数	25 (ア), 20 (イ) 40 (ウ、エ)
MCP電圧 [kV]	3.0
入射スリットの幅 [mm]	6

これらのスペクトルを見ると、(ア)のスペクトル、(イ)のスペクトルでは、照射前のピーク位置が103 eVであるのに対し照射後は99 eVにシフト

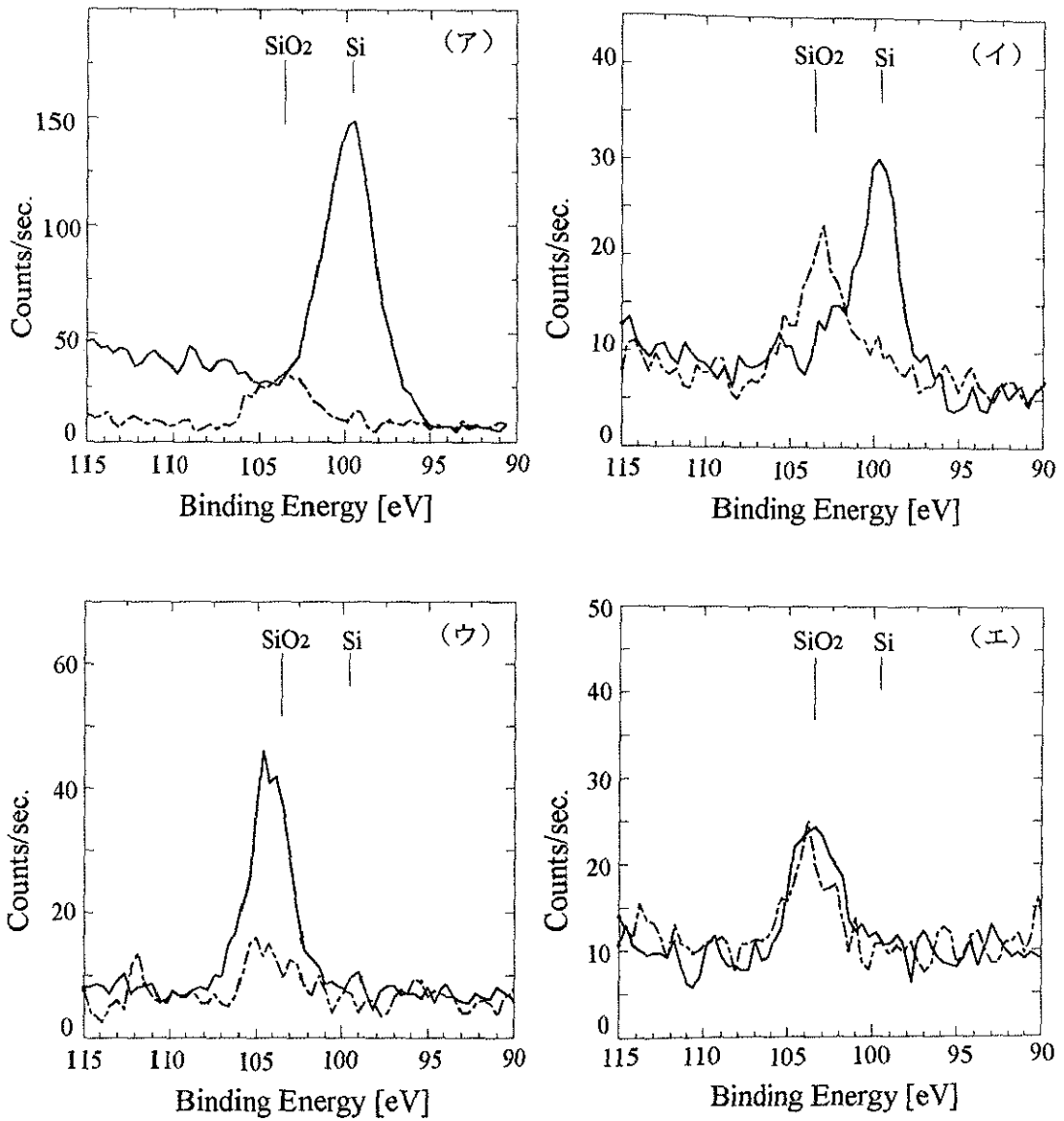


図5-9 各照射強度におけるシリコンウェハ－表面の
Si 2p光電子スペクトル

破線：照射前

実線：照射後

(ア) 3.3 J/cm^2 、 (イ) 2.1 J/cm^2

(ウ) 1.7 J/cm^2 、 (エ) 1.2 J/cm^2

トしている。また、(ウ)のスペクトル、(エ)のスペクトルではピークはシフトしてない。しかしこの内、(ウ)のスペクトルでは照射前より照射後のピークの高さが高くなっている。

(B) 考察

スペクトルのピーク的位置から判断すると、(ア)と(イ)の照射状態では表面を覆っていたシリコン酸化層がレーザーによって剥ぎ取られて、シリコンが表面に現れたことがわかる。それに対し(ウ)と(エ)の照射状態では、表面のシリコン酸化層が完全に又は一部残ったためピーク的位置がシフトしなかったものと思われる。

次に(ウ)のスペクトルにおいて照射前後のピークの高さの違いの原因を考える。照射後のスペクトルのピークは、図5-10に示した様に時間が経つに連れて次第に下がってきた。これは他の照射強度についても同様な結果が得られている。このように時間が経つに連れてカウント数が低下する原因としては、試料チャンバー内の真空度にあると考えられる。一般に試料表面は真空度が 10^{-6} Torrの時、約一秒で表面を残留ガスで覆われてしまう。本研究では、 10^{-7} Torr台の真空度である為、照射後に残留ガスが試料表面を覆ってしまいカウント数が低下していったものと考えられる。またこのことから、逆に照射前のウェハー表面は汚れや残留ガスの吸着等によって薄く覆われているものと考えられ、レーザーによるこの層の剥がれ具合が照射前後の信号の大きさの違いに出ているものと考えられる。

5-3-3 照射領域周辺の状態観察

5-3-2節の(ア)から(ウ)の照射条件において、照射してある程度時間がたった状態で照射領域とその周辺を一次元方向に走査し、Si 2p光電子の信号の変化を調べた。測定モードはエネルギー固定型で、Si 2pに注目して測定した。測定時の条件を表5-6に示す。

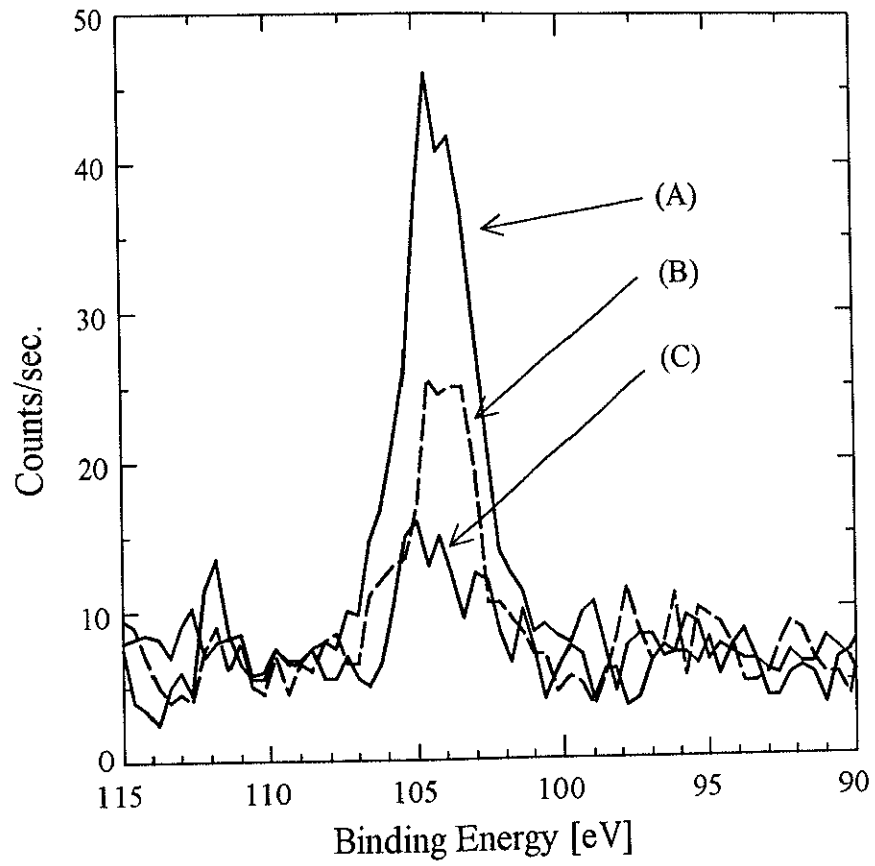


図 5 - 1 0 Si 2 p 光電子スペクトルの時間変化

照射強度 : 1.7 J/cm^2

- (A) 照射直後
- (B) 照射 2 時間後
- (C) 照射前

表5-6 試料走査時の測定条件

測定モード	エネルギー固定型
パスエネルギー [eV]	50
測定範囲 (結合エネルギー) [eV]	101 (97~104.6)
積算時間 [sec]	50 (ア)、60 (イ、ウ)
MCP電圧 [kV]	3.0
入射スリットの幅 [mm]	6

ここで、Si、SiO₂の空間分布をみるために以下のようなエネルギー範囲におけるカウント数の足し合わせたものをデータとして用いた。

表5-7 実験でSi、SiO₂のデータとして用いたエネルギーの範囲

照射条件	Si	SiO ₂
(ア)	98.2~99.8 eV (4ch~8ch)	102.2~103.8 eV (14ch~18ch)
(イ)、(ウ)	97.8~100.2 eV (3ch~9ch)	101.8~104.2 eV (13ch~19ch)

また、走査間隔は以下の通りである。

- (ア) 100 μm
- (イ) 20 μm
- (ウ) 25 μm

(A) 実験結果

各エネルギー密度において、照射したサンプルを光学顕微鏡で観察した写真と、そのサンプル上で横方向に走査した時の S_i 、 S_{iO_2} の信号の変化をそれぞれ図5-11、図5-12、図5-13に示す。ここで、写真は見易くするために擬似カラーで出した。

(ア)の照射条件において、照射領域は2つに部分に分かれている。中心の円形部分(以下、[ア1])は傷の付いた表面になっており、またその外側の輪帯部分(以下、[ア2])は顕微鏡ではっきりと見えている。空間分布を見ると、 S_{iO_2} の信号の変化は見られず、上記の2つの部分の表面は S_i が表われているのが分かる。

(イ)の照射条件においては、中心の円形部分(以下、[イ1])とその外側の輪帯部分(以下、[イ2])に分かれている。しかしながら、(ア)の照射条件の時と違い、[イ1]部分は顕微鏡ではその境界部分が見えるものの傷ついてはいなかった。また、[イ2]部分は、光の加減でようやくその外周が分かるという状態である。空間分布を見ると、[イ1]部分は表面が S_i であるのに対し、[イ2]部分は S_{iO_2} のままである。しかし信号強度は[イ2]部分の外側の部分(以下、[イ3])より高い。

(ウ)の照射条件では、光の加減でようやく見える状態の円(以下、[ウ1])があり、その部分は表面が S_{iO_2} のままであるが、[イ2]部分と[イ3]部分の関係と同様に[ウ1]部分の外側(以下、[ウ2])より信号強度が高くなっている。

(B) 考察

3つの照射条件における各試料面上の状態は図5-14に示すように、(ア)の照射条件においては4つ、(イ)では3つ、(ウ)では2つに大きく分けられる。そして、これらを状態によってグループ分けすると、

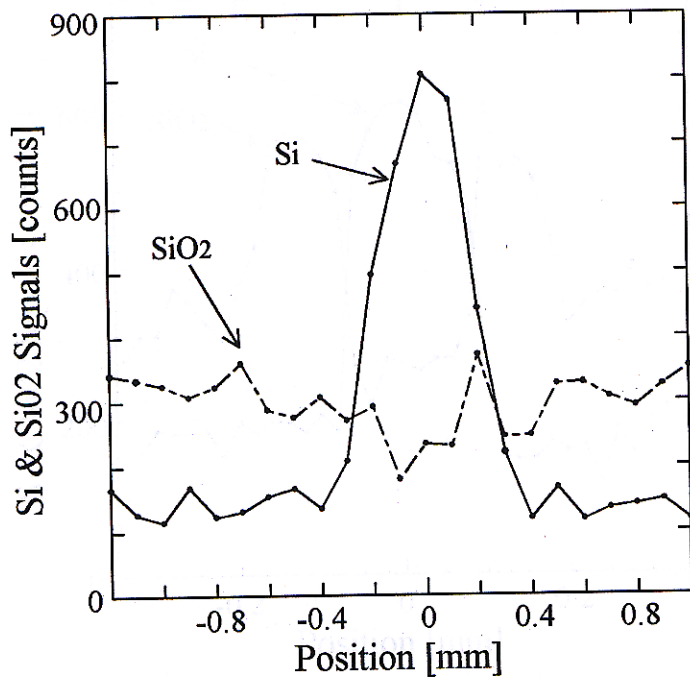
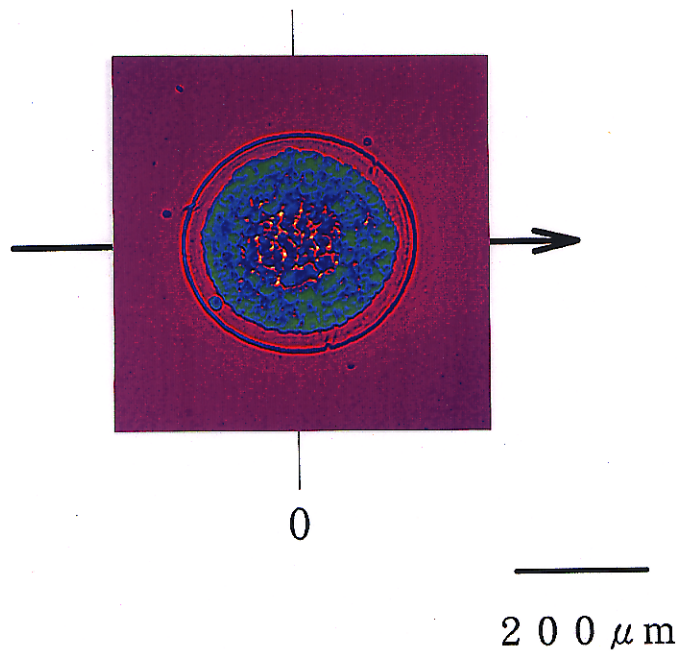


図5-11 照射強度 3.3 J/cm^2 時のシリコンウェハ表面のパターンとその状態分布

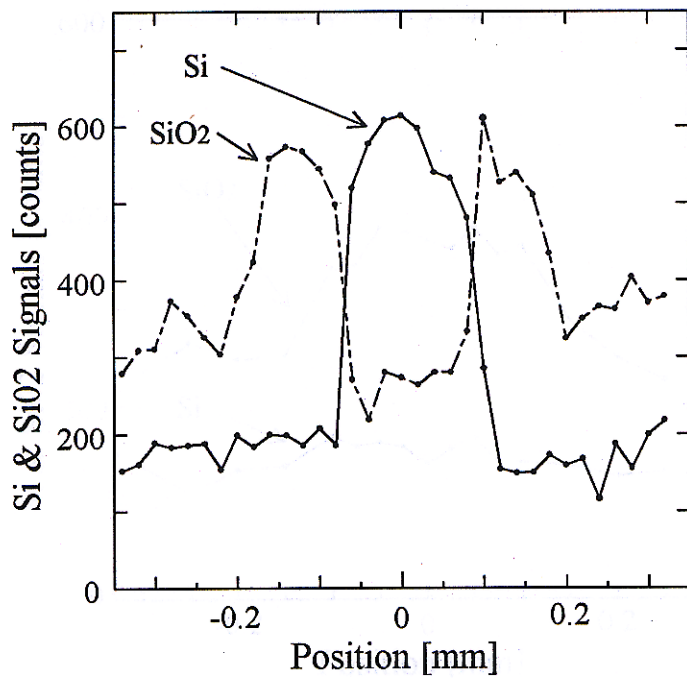
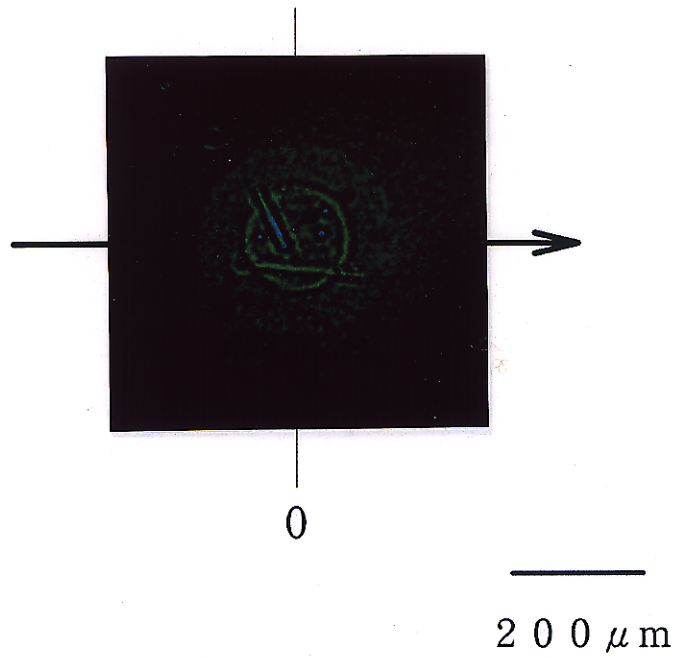


図5-12 照射強度 $2.1 \text{ J} / \text{cm}^2$ 時のシリコンウェハー表面のパターンとその状態分布

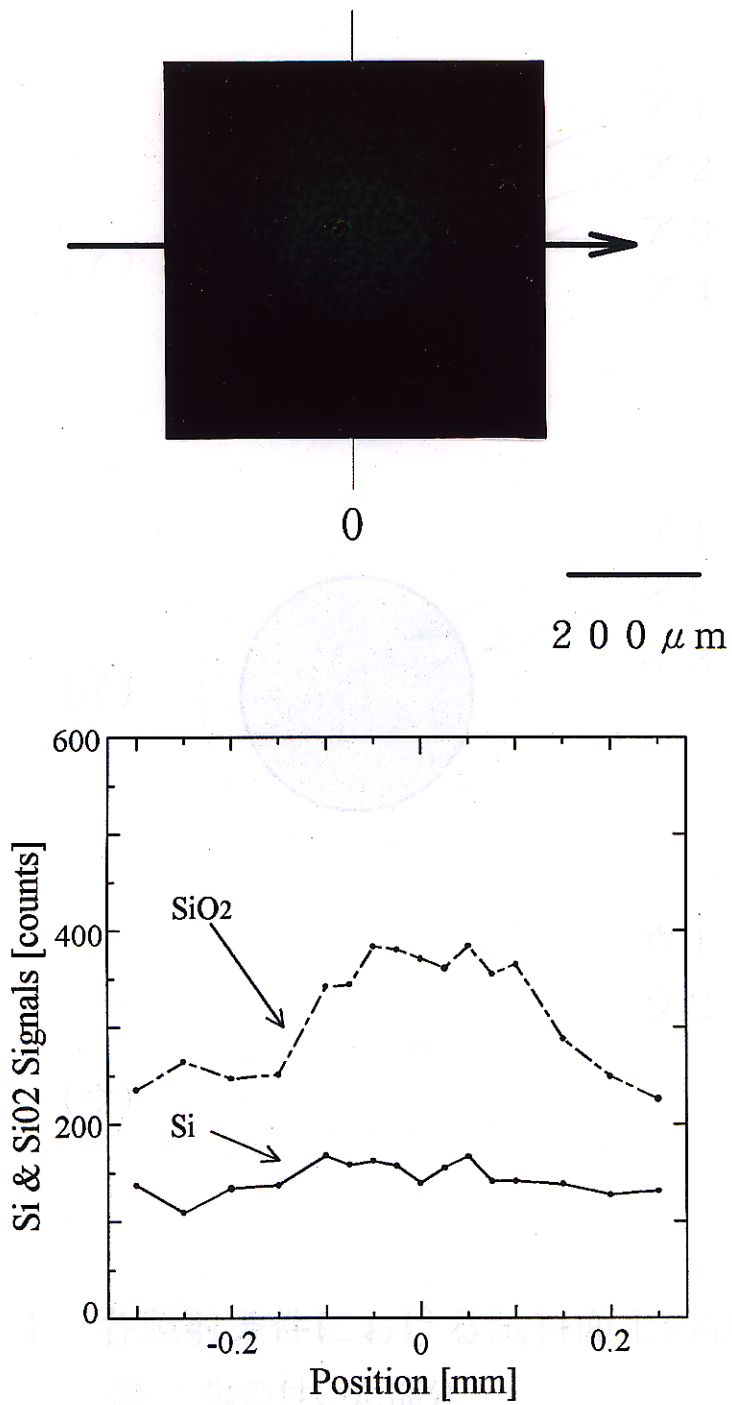


図5-13 照射強度 $1.7 \text{ J} / \text{cm}^2$ 時のシリコンウェハ表面のパターンとその状態分布

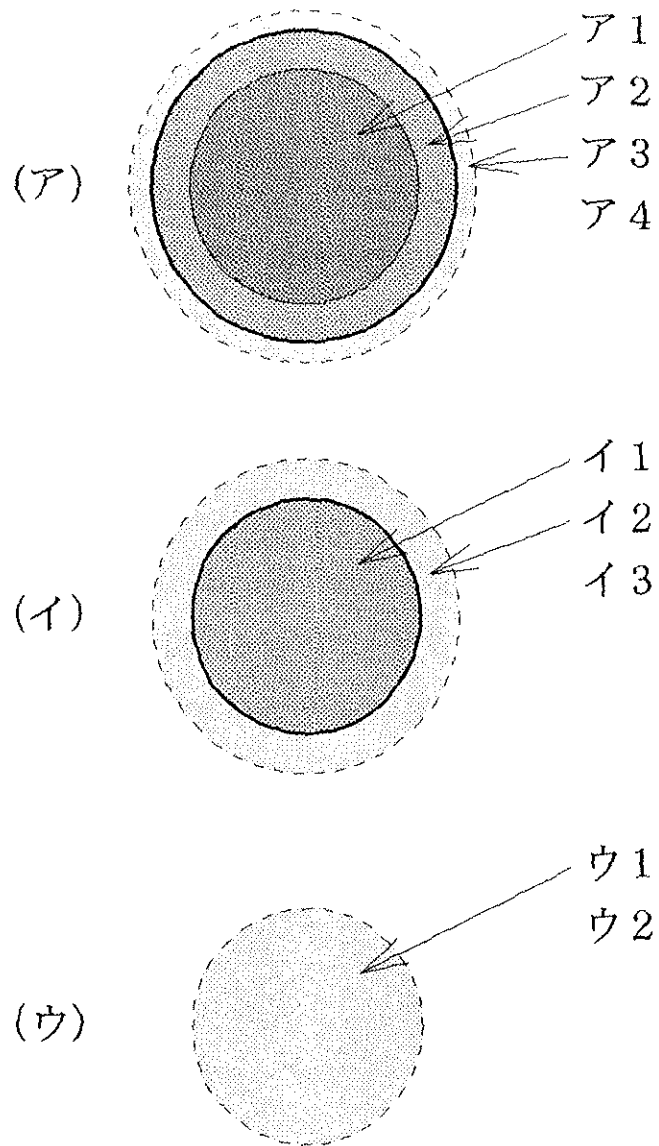


図5-14 各照射条件における試料面上の状態分け

● : 傷の付いた部分

● : 傷は付いてないが表面がSiの部分

● : 表面はSiO₂だが強度が上がった部分

なし : 信号の変化なし

状態1	[ア1]
状態2	[ア2]と[イ1]
状態3	[ア3]と[イ2]と[ウ1]
状態4	[ア4]と[イ3]と[ウ2]

に分けられる。状態1は表面に傷が付いている状態で、状態2は傷は付いてないが表面にSiが表れている状態、状態3は表面はSiO₂であるが表面に付いていた汚れが剥ぎ取られた状態、状態4は何も変化が生じなかった状態である。(ア)の照射条件においても状態3の表面状態が存在しているものと思われるが、(ア)のプロファイルでは走査間隔が100μmと大きかったためその存在を観察することができなかった。

状態1や状態2の表面では、レーザーによってSiO₂が剥ぎとられた結果表面にSiが表れており、表面の汚れのみを取るという点から見るとこのエネルギー密度より小さい条件で照射する必要がある。その条件は1.2 J/cm²から1.7 J/cm²の間にあるものと思われる。

参考文献

- [5-1] D. M. Zehner, C. W. White and G. W. Ownby : Appl. Phys. Lett. **36**
(1980) 56.
- [5-2] D. M. Zehner, C. W. White and G. W. Ownby : Surf. Sci. **92** (1980)
L67.